CHEMICAL LIBRARY
JAN 20 1926

1925. No. 10 u. 11.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 111.

ZEHNTES UND ELFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Ernst Müller, Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. I. Abhandlung 273

Ernst Müller, Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. II. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Von Georg Zimmermann . . . 277

Ernst Müller, Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. III. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol. Von Walter Hoffmann 293

Ernst Müller, Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins. IV. Abhandlung: Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Von Karl Weisbrod 307

Hans Th. Bucherer und Hans Barsch, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 12. Mitteilung: Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin 313

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und C. Berres, Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze. (Über Pyryliumverbindungen. XVI.) 340

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.

Von

Ernst Müller.

I. Abhandlung.

(Eingegangen am 5. September 1925.)

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Nitro- und Halogennitrobenzole kann entweder zur Reduktion von Nitrogruppen oder, bei den Halogennitroverbindungen, zum Austausch des Halogens gegen den Hydrazinrest führen, und schließlich können bei letzteren beide Reaktionen nebeneinander verlaufen.

In einer Reihe von Arbeiten haben Curtius[1]) und seine Schüler besonders die Reduktionswirkungen untersucht und dabei festgestellt, daß Substanzen mit einer Nitrogruppe sich mittels Hydrazinhydrat mit einigen Ausnahmen verhältnismäßig leicht in Amidoverbindungen überführen lassen; bei Substanzen mit zwei Nitrogruppen konnte nur die eine reduziert werden. Müller und Zimmermann[2]) zeigten nun, daß man in allen untersuchten Fällen, sofern keine Hydrazingruppe in den Kern eintritt, sämtliche Nitrogruppen durch Hydrazinhydrat zu Amidogruppen reduzieren kann. Dabei muß manchmal die Einwirkung bei höherer Temperatur und unter Druck vorgenommen werden.

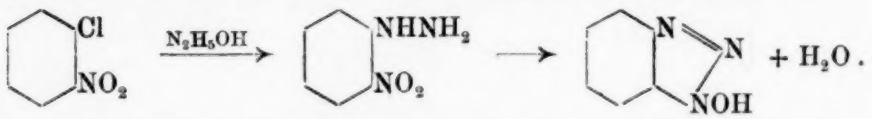
Den Eintritt eines Hydrazinrestes in den Benzolkern hatten Curtius und Dedichen[3]) zuerst beim 2,4-Dinitrochlorbenzol und beim Pikrylchlorid beobachtet. In beiden Fällen läßt sich

[1]) Dies. Journ. [2] **76**, 233, 238, 281, 301, 369 (1907).

[2]) Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Inaug.-Diss. Georg Zimmermann, Heidelberg 1921.

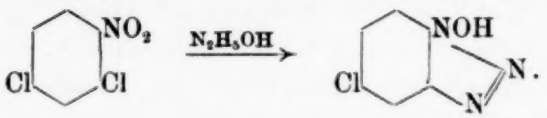
[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 241 (1894).

das Chloratom, das einer Nitrogruppe benachbart ist, leicht gegen den Hydrazinrest austauschen. Wie aus nachfolgenden Abhandlungen hervorgeht, bestätigte sich diese Regel durchweg. Müller und Zimmermann konnten zeigen, daß schon eine einzige Nitrogruppe in o-Stellung zum Halogen die Substitution des Halogens durch den Hydrazinrest ermöglichte. So liefert o-Chlornitrobenzol bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat o-Nitrophenylhydrazin, das durch die alkalische Wirkung des Hydrazinhydrats sofort zu Benzolazimidol kondensiert wird.

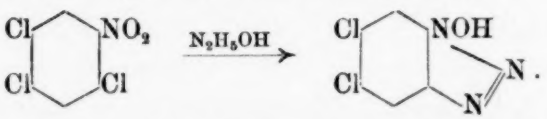


Daß Hydrazinhydrat ein o-Nitrophenylhydrazin zum zugehörigen Azimidol kondensieren kann, hatten zuerst Curtius und M. Mayer[1]) beim 2,4-Dinitrophenylhydrazin festgestellt.

Der glatte Reaktionsverlauf bei der Bildung des Benzolazimidols aus o-Nitrochlorbenzol legte es nahe, diese bequeme Methode zur Darstellung von Azimidolen auch in anderen Fällen zu versuchen. In der Tat gibt 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol, wie Zimmermann zeigte, beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in guter Ausbeute 4-Chlorbenzolazimidol:



Analog gibt nach Versuchen von W. Hoffmann[2]) 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol 4,5-Dichlorbenzolazimidol:



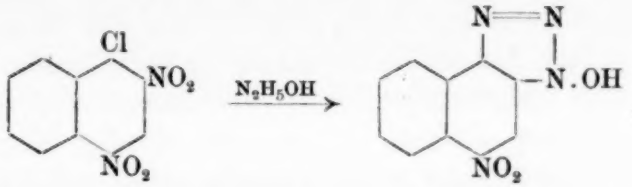
Weniger glatt verläuft diese Reaktion nach Versuchen von K. Weisbrod[3]) beim 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Jedoch konnte auch hier Nitronaphthylazimidol erhalten werden:

---

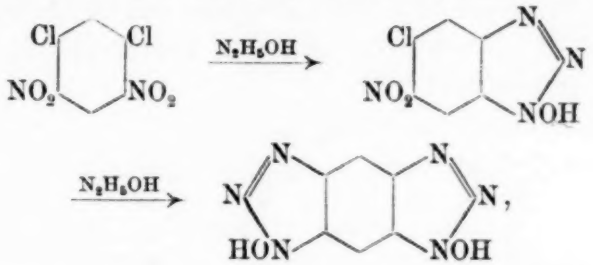
[1]) Dies. Journ. [2] **76**, 374 (1907).

[2]) Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5 Trichlornitrobenzol. Inaug.-Diss. W. Hoffmann, Heidelberg 1924.

[3]) Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss. K. Weisbrod, Heidelberg 1925.



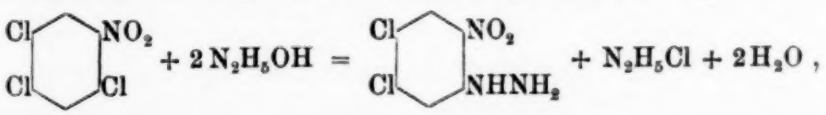
Sonderbarerweise gibt Hydrazinhydrat mit 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol nicht, wie man erwarten sollte, 4-Nitro-5-chlorbenzolazimidol oder weiter Benzolbisazimidol,



sondern man erhält nur 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol, eine Tatsache, die gleichzeitig mit Müller und Zimmermann auch von W. Borsche[1]) festgestellt wurde.

1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol und 1-Nitro-2,4,5-trichlorbenzol enthalten die Substituenten in gleichen Stellungen:

Während das eine (1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol) also kein Azimidol bildet, erfolgt beim anderen nach Versuchen von W. Hoffmann diese Reaktion sehr leicht. Selbst wenn man zur Darstellung des 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazins genau die berechnete Menge (2 Mol) Hydrazinhydrat anwendet,



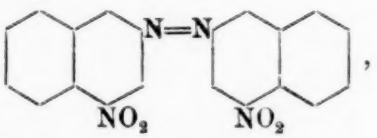
reagiert ein Teil des entstandenen Dichlornitrophenylhydrazins mit Hydrazinhydrat unter Bildung des Diammonsalzes des 4,5-Dichlorbenzolazimidols, so daß ein Teil des Ausgangsmaterials unverändert bleibt.

---

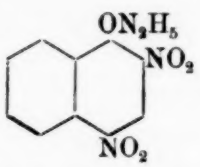
[1]) W. Borsche, Ber. 54, 669/84 (1921).

Demnach kann hier nicht die Stellung der Substituenten, sondern nur ihre Art die Azimidolbildung beeinflussen. Weitere Versuche zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind im Gange.

Komplizierter als bei dem entsprechenden Benzolderivat verläuft die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Während nach Curtius und Dedichen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol glatt 2,4-Dinitrophenylhydrazin lieferte, gibt nach Versuchen von K. Weisbrod 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin überhaupt kein 2,4-Dinitronaphthylhydrazin, sondern neben wenig Nitronaphthylazimidol in der Hauptsache 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin



2,4-Dinitronaphthalin und, wohl durch hydrolytische Spaltung des Ausgangsmaterials, auch das Diammonsalz des 2,4-Dinitronaphthols:



In diesem Falle verlaufen also Substitutions- und Reduktionsvorgänge gleichzeitig.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.

Von

Ernst Müller.

II. Abhandlung:

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen.

Von

Georg Zimmermann.[1])

(Eingegangen am 5. September 1925.)

Die Reduktion von Nitrogruppen mittels Hydrazinhydrat zu Aminogruppen haben Curtius und seine Schüler[2]) bei Nitrobenzol, Nitrophenol, Nitrophthalsäure sowie bei zahlreichen Dinitroverbindungen durchgeführt. Bei Dinitroverbindungen war stets nur eine Nitrogruppe reduziert worden; es ließ sich so z. B. sehr bequem aus Dinitrobenzol Nitranilin erhalten. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um zunächst die Reduktionswirkungen von Hydrazinhydrat auf Nitrogruppen noch vollständiger zu untersuchen und ferner, um den Einfluß weiterer Substituenten auf den Eintritt des Hydrazinrestes in den Benzolkern genauer kennen zu lernen.

Je nach der Art der weiteren Substituenten ist eine Nitrogruppe verschieden beständig gegen Hydrazinhydrat. Insbesondere gelingt die Reduktion einer zweiten Nitrogruppe viel schwerer als die der ersten. Dementsprechend sind die Bedingungen bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat zu wählen.

---

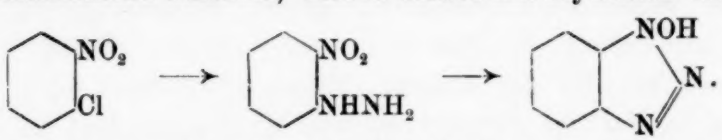
[1]) Georg Zimmermann, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Nitro- und Chlornitroverbindungen. Inaug.-Diss., Heidelberg 1921.

[2]) Dies. Journ. **76**, 233, 238 u. a. (1907).

m- und p-Nitrobenzoesäure lassen sich in alkoholischer Lösung nicht reduzieren; hier entstehen nur die Diammonsalze der Nitrobenzoesäuren. Nach Bollenbach[1]) sind diese Säuren selbst im geschlossenen Rohr bei 125° gegen Hydrazinhydrat beständig. Im Gegensatz hierzu fand ich, daß schon das Erhitzen der m- und p-Benzoesäuren mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad genügte, um die Reduktion zur entsprechenden Amidobenzoesäure herbeizuführen. Schwieriger ist die Reduktion der drei isomeren Nitrotoluole, welche beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 130° erfolgt, und die Reduktion der Nitraniline zu Phenylendiaminen, welche erst bei 140° im geschlossenen Rohr gelang.

2,4-Dinitrotoluol wird in alkoholischer Lösung von Hydrazinhydrat zu 2-Nitro-4-amidotoluol reduziert; die zweite Nitrogruppe wird aber erst beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 140° angegriffen.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlornitroverbindungen konnte neben der Reduktion auch Ersatz eines Chloratoms durch die Hydrazingruppe erwartet werden. Von den drei Chlornitrobenzolen gaben die m- und p-Verbindung bereits beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade die entsprechenden Chloraniline. Ganz anders verhielt sich o-Chlornitrobenzol. Selbst beim Erhitzen im Bombenrohr auf 130° wurde keine Gasentwicklung beobachtet, die auf Reduktion hätte schließen lassen, vielmehr entstand hierbei eine in Äther unlösliche Substanz, die als Benzolazimidoldiammonium erkannt wurde. Dieselbe Reaktion geht bereits beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Hydrazinhydrat im Luftbade auf 120° vor sich. Man muß annehmen, daß zuerst o-Nitrophenylhydrazin entsteht, welches sich unter Wasserabspaltung zu Benzolazimidol umsetzt; dieses bildet mit Hydrazin ein Salz.

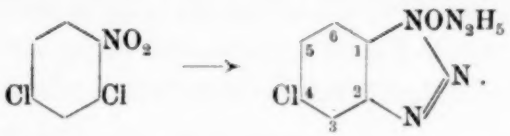


Somit wurde also ein Azimidol direkt aus einem o-Chlornitrobenzol erhalten, ohne daß es nötig war, das zugehörige o-Nitrophenylhydrazin zu isolieren. Dies ist naturgemäß ein

[1]) Curtius u. Bollenbach, dies. Journ. [2] 76, 234 (1907).

Vorzug gegenüber der älteren Methode, nach welcher o-Nitrophenylhydrazine mittels Kalilauge oder Hydrazinhydrat zu Azimidolen kondensiert wurden.

Direkt zu einem Azimidol führte auch Erwärmen von 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol mit überschüssigem Hydrazinhydrat:



Das hierbei erhaltene 4-Chlorbenzolazimidol ist eine stärkere Säure als das Benzolazimidol, wie ein Vergleich der beiden Hydrazinsalze zeigt: während Benzolazimidoldiammonium sich nicht unzersetzt aus Alkohol umkrystallisieren läßt, verändert sich 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium hierbei nicht. Mit Schwermetallsalzen gibt 4-Chlorbenzolazimidol schwer lösliche Niederschläge, von denen nur das Mangansalz krystallisiert erhalten wurde. Die Erdalkali- und die Alkalisalze des Chlorbenzolazimidols sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Kalisalz krystallisiert in glänzenden Blättchen. Aus dem Kalisalz wurde mit Jodäthyl der Äthylester des Chlorbenzolazimidols erhalten. Auch das Benzoylderivat wurde dargestellt.

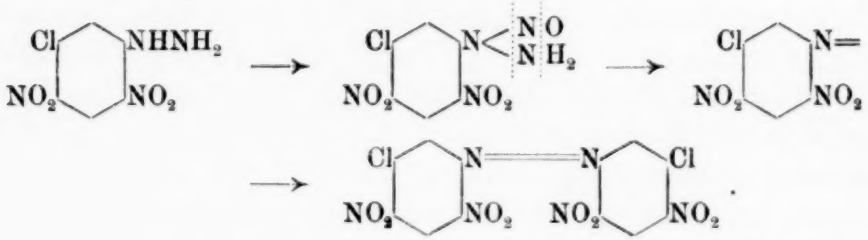
Es war nun interessant, festzustellen, ob durch Einwirkung überschüssigen Hydrazins auch zwei Azimidolringe an einen Benzolring geheftet werden können. Als Ausgangsmaterial konnte 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol dienen. Mit 2 Mol Hydrazinhydrat entstand daraus 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin, mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat wurde 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol erhalten. Auch beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel wurde keine Azimidolbildung erreicht. Beide so erhaltenen Phenylhydrazine waren auch durch Kalilauge nicht in Azimidole überzuführen.

Zu gleicher Zeit wurde die Einwirkung von Hydrazin auf 1,5-Dichlor-2,4-dinitrobenzol auch von W. Borsche[1]) untersucht, der zu denselben Ergebnissen kam. Da in seiner Veröffentlichung auch bereits die meisten Derivate des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins und des 1,5-Dihydrazino-2,4-dinitrobenzols beschrieben sind, so erübrigt sich ein näheres Eingehen

[1]) W. Borsche, Ber. **54**, 669/84 (1921).

auf dieselben auch von mir erhaltenen Verbindungen. Nur einige von Borsche nicht aufgeführte Derivate — die Benzal-, Aceton-, Acetessigester-, Formaldehyd- und Benzoylverbindung des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins sowie das salzsaure und schwefelsaure Salz und die Benzoylverbindung des 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzols — sollen im experimentellen Teil beschrieben werden. Zu erwähnen ist auch eine interessante Umsetzung des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins mit salpetriger Säure.

Man erhält beim Diazotieren des Dinitrochlorphenylhydrazins zunächst eine unbeständige, gelbe Nitrosoverbindung, die sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln oder für sich allein unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser zu einer Azoverbindung vom Schmp. 93° umsetzt.



Verbrennung und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Zusammensetzung dieser Substanz, die auf Grund ihrer Bildungsweise als 2,4,2′,4′-Tetranitro-5,5′-dichlorazobenzol anzusprechen ist. Eine isomere Verbindung 2,4,2′,4′-Tetranitro-6,6′-dichlorazobenzol[1]) schmilzt bei 244—245°.

Experimenteller Teil.

m-Amidobenzoesäure aus m-Nitrobenzoesäure.

5,57 g ($^1/_{30}$ Mol) m-Nitrobenzoesäure wurden in 21 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 3,3 g ($^2/_{30}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol versetzt. Sofort schied sich eine farblose Substanz ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmp. 182° bildete. In Wasser und Alkohol ist die Substanz löslich, nicht aber in Äther. Sie zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Diammonsalze.

[1]) Leemann u. Grandmougin, Ber. 41, 1298 (1908).

0,1460 g gaben 28,05 ccm N bei 22° und 753 mm.
0,1251 g „ 23,60 ccm N bei 21° „ 756 mm.

Berechnet für $C_7H_9O_4N_3$:		Gefunden:	
N	21,11	21,37	21,15 %.

Demnach liegt m-nitrobenzoesaures Diammonium vor.

9,95 g ($^3/_{20}$ Mol) m-nitrobenzoesaures Diammonium wurden mit 7,5 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt. Dann wurde bei 100° im Vakuum das unverbrauchte Hydrazinhydrat und das entstandene Wasser abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Durch Ausäthern erhält man die entstandene m-Amidobenzoesäure, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 173,5° schmilzt.

0,1896 g gaben 17 ccm N bei 22,5° und 755 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_2N$:		Gefunden:
N	9,78	9,84 %.

Auf dieselbe Weise ließ sich aus p-Nitrobenzoesäure p-nitrobenzoesaures Diammonium und p-Amidobenzoesäure erhalten.

p-Toluidin aus p-Nitrotoluol.

3,4 g ($^1/_{40}$ Mol) p-Nitrotoluol wurden mit 4 g Hydrazinhydrat in einem Bombenrohr 4 Stunden lang auf 130° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war Überdruck vorhanden, und der Geruch des Ausgangsmaterials war verschwunden. Die entstandene weiße Krystallmasse schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 43°. Die Ausbeute war nahezu theoretisch.

Zur Identifizierung wurde die Acetyl- und Benzoylverbindung dargestellt.

Acetylverbindung:

0,1240 g gaben 10,20 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}ON$:		Gefunden:
N	9,39	9,38 %.

Die Benzoylverbindung zeigte den Schmp. 158°.

Ganz analog wurde m-Toluidin und o-Toluidin erhalten. Man trennt hier das Reaktionsprodukt am besten durch Ausäthern von überschüssigem Hydrazinhydrat und dem ent-

standenen Wasser. Die Toluidine wurden wie oben durch Analyse der Acetylderivate identifiziert.

p-Phenylendiamin aus p-Nitranilin.

4,6 g p-Nitranilin ($^1/_{30}$ Mol) wurden mit 4,3 g Hydrazinhydrat 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Dabei entstand eine weiße Masse, die nach dem Trocknen bei 139° schmolz (rein Schmp. 147°). Zur Reinigung wurde ein Teil des Rohproduktes in Äther gelöst und durch Salzsäuregas als salzsaures Salz gefällt. Dieses wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure analysiert.

0,1344 g gaben 0,2102 g AgCl.
0,2056 g „ 0,3225 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2Cl_2$:		Gefunden:	
HCl	40,3	39,85	39,95 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein anderer Teil des oben erhaltenen Rohproduktes aus Wasser umkrystallisiert. Dabei entstanden weiße Blättchen vom Schmp. 82°; das Hydrat $C_6H_4(NH_2)_2.2H_2O$ schmilzt rein nach Literaturangaben bei 80°. Durch Trocknen im Exsiccator wurde daraus p-Phenylendiamin vom Schmp. 147° erhalten.

Ganz auf demselben Wege wie das p-Phenylendiamin wurden aus m- bzw. o-Nitranilin m- und o-Phenylendiamin erhalten.

Das m-Phenylendiamin wurde als salzsaures Salz analysiert:

0,1684 g gaben 0,2638 g AgCl.
0,2311 g „ 0,3646 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2Cl_2$:		Gefunden:	
HCl	40,30	39,97	40,24 %.

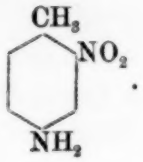
Außerdem wurde die Dibenzoylverbindung dargestellt und durch Mischschmelzpunkt mit einem bekannten Präparat identifiziert.

Beim o-Phenylendiamin wurde die Dibenzoylverbindung vom Schmp. 301° analysiert:

0,1474 g gaben 11,4 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,86	8,69 %.

2-Nitro-4-aminotoluol aus 2,4-Dinitrotoluol,



Eine Lösung von 6,2 g ($^1/_{30}$ Mol) 2,4-Dinitrotoluol in 30 ccm Alkohol wurde mit 10 g Hydrazinhydrat versetzt und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich unter Stickstoffentwicklung die Lösung tiefrot färbte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde aus dem Rückstande durch Ausäthern rohes 2-Nitro-4-aminotoluol erhalten, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 75° schmolz (rein Schmp. 77,5°).

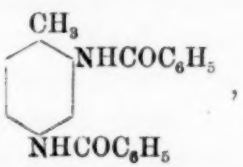
Mit Benzoylchlorid und etwas Natronlauge wurde daraus 2-Nitro-4-benzoylaminotoluol dargestellt.

5,872 mg gaben 0,543 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$:		Gefunden:
N	10,89	10,81 %.

2,4-Toluylendiamin aus 2-Nitro-4-aminotoluol.

3 g ($^1/_{50}$ Mol) 2-Nitro-4-aminotoluol wurden mit 3 g Hydrazinhydrat ($^3/_{50}$ Mol) 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 140° erhitzt. In der Bombe befanden sich ein weißer Krystallkuchen und wäßrige Flüssigkeit. Das durch Absaugen von der wäßrigen Flüssigkeit getrennte Rohprodukt schmolz bei 96—97° (rein Schmp. 99°). Es wurde daraus das Benzoylderivat



— weiße Würfel vom Schmp. 222° — hergestellt und analysiert:

4,583 mg gaben 0,331 ccm N bei 12° und 755 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,45	8,44 %.

Zur Kontrolle wurde noch Toluylendiamin durch Reduktion von Dinitrotoluol mittels Zinn und Salzsäure hergestellt. Der Vergleich der beiden Präparate durch Mischschmelzpunkt ergab ihre Identität.

Toluylendiamin konnte auch direkt aus Dinitrotoluol mittels Hydrazin gewonnen werden. Die Bedingungen sind dieselben wie bei der Darstellung aus Nitrotoluidin, nur ist die doppelte Menge Hydrazinhydrat anzuwenden.

m-Chloranilin aus m-Chlornitrobenzol.

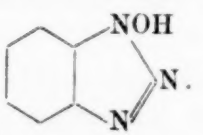
9,3 g ($^3/_{50}$ Mol) m-Chlornitrobenzol wurden mit 9 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade 2 Stunden erhitzt. Dann wurde das entstandene Produkt durch Ausäthern isoliert und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 220—230° über (m-Chloranilin Sdp. 232°). Die Ausbeute betrug 6,3 g = 84%.

Zur Identifizierung wurde das erhaltene m-Chloranilin in die Benzoylverbindung übergeführt, welche analysiert wurde.

0,1773 g gaben 9,46 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ONCl$:		Gefunden:
N	6,05	6,14 %.

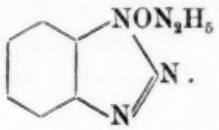
Benzolazimidol,



3 g o-Chlornitrobenzol wurden mit 3 g Hydrazinhydrat im Luftbade 4 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei sich alles zu einer zähen gelben, in Äther unlöslichen Flüssigkeit auflöste. Das Reaktionsprodukt wurde mit wenig Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung mit verdünnter Salzsäure das Azimidol als dicker weißer Niederschlag gefällt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit etwas Wasser ausgewaschen und dann unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. So wurden schneeweiße Nadeln vom Schmp. 156° erhalten. Die Ausbeute betrug 88%.

0,1496 g gaben 40,1 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_5ON_3$:		Gefunden:
N	31,11	31,13 %.

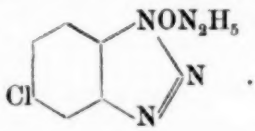
Benzolazimidoldiammonium, 

Das bei der Darstellung des Benzolazimidols entstehende Diammonsalz war nicht zu reinigen. Deshalb wurde dieses Salz aus den Komponenten synthetisch dargestellt. 2,5 g Azimidol wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge von 0,95 g Hydrazinhydrat versetzt. Beim Eindunsten im Vakuum schied sich das Salz in weißen Krusten ab, welche direkt analysiert wurden. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei 110—120°; es destillierte beim Erhitzen Hydrazin ab.

2,108 mg gaben 0,736 ccm N bei 12° und 761 mm.

Berechnet für $C_6H_9ON_5$:		Gefunden:
N	41,91	41,88 %.

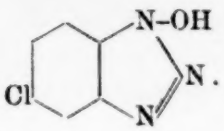
4-Chlorbenzolazimidoldiammonium,



15 g 1-Nitro-2,4-dichlorbenzol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 10 g Hydrazinhydrat in 20 ccm Alkohol hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt. Beim Zugeben des Hydrazinhydrates färbte sich die grüngelbe Lösung rot, und nach dreistündigem Erhitzen begannen sich reichlich feine Krystallnadeln abzuscheiden. Stickstoff oder Ammoniak wurde nicht frei. Nach Beendigung der Reaktion wurde erkalten lassen und abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das so erhaltene Diammonsalz des 4-Chlorbenzolazimidols gereinigt. Es sind weiße Nädelchen vom Schmp. 182—183° (unter Zersetzung), die sich in Wasser und heißem Alkohol leicht lösen, aber in Äther unlöslich sind. Die Ausbeute betrug 89 %.

0,1564 g gaben 47,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

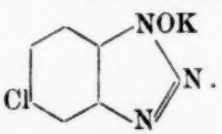
Berechnet für $C_6H_8ON_5Cl$:		Gefunden:
N	34,7	34,46 %.

4-Chlorbenzolazimidol, 

10 g rohes 4-Chlorbenzolazimidoldiammonium wurden in 40 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Das ausgefällte 4-Chlorbenzolazimidol ließ sich durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle als weiße Blättchen erhalten, die einen Stich ins Rötliche zeigten. Das Chlorbenzolazimidol verpufft lebhaft bei 204—205° und ist eine starke Säure, die aus Carbonaten CO_2 frei macht. In Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1523 g gaben 0,2367 g CO_2 und 0,0353 g H_2O.
0,1334 g „ 29,0 ccm N bei 17° und 756 mm.
0,1402 g „ 0,1262 g AgCl.

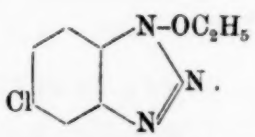
Berechnet für $C_6H_4ON_3Cl$:		Gefunden:
C	42,48	42,45 %
H	2,39	2,61 „
N	24,77	24,92 „
Cl	20,95	21,25 „ .

Kaliumsalz des 4-Chlorbenzolazimidols, 

Eine Lösung von 2 g 4-Chlorbenzolazimidol und 0,7 g Kali in 30 ccm Alkohol wurde stark eingedampft. Beim Erkalten fiel das Kalisalz in weißen glänzenden Blättchen aus, welche in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich sind. Beim Erhitzen über 300° verpufft das Salz lebhaft.

0,1532 g gaben 0,0646 g K_2SO_4.
0,0893 g „ 0,0372 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_3ON_3ClK$:		Gefunden:	
K	18,86	18,71	18,93 %.

4-Chlorbenzolazimidoläthylester, 

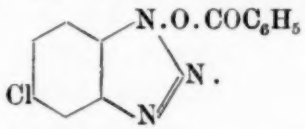
2,58 g 4-Chlorbenzolazimidol wurden mit 0,84 g Kali in 40 ccm Alkohol gelöst. Dazu wurden 2,5 g Jodäthyl gegeben,

und 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Jodkalium abfiltriert, und das Filtrat eingedampft. Aus dem trockenen Rückstande wurde mit Petroläther der Ester ausgezogen und durch Eindampfen in schwach gelben Nädelchen erhalten. Der Äthylester ist in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 59—60°.

0,1050 g gaben 19,4 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_8ON_3Cl$:	Gefunden:
N 21,27	21,31 %.

4-Chlorbenzolbenzoylazimidol,



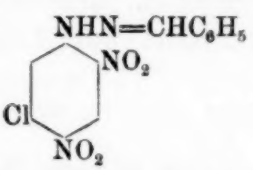
Eine Lösung von 3,5 g reinem 4-Chlorbenzolazimidol in 40 ccm Aceton wurde mit 2,9 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade 2 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde so lange mit Wasser verdünnt, bis eine leichte Trübung auftrat, und diese durch Aufkochen wieder beseitigt. Beim Erkalten krystallisierte das Benzoylderivat in farblosen Blättchen aus. Sie waren sofort rein, schmelzen bei 126°, sind in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, unlöslich sind sie in Wasser und Äther. Alkalien spalten in benzoesaures Alkali und das Alkalisalz des Azimidols. Beim Kochen mit Alkohol bildet sich Benzoesäureäthylester und m-Chlorbenzolazimidol.

0,1633 g gaben 21,8 ccm N bei 14° und 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_8O_2N_3Cl$:	Gefunden:
N 15,37	15,56 %.

Derivate des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazins.

Benzalverbindung,

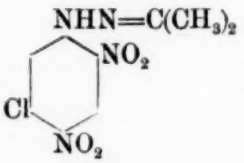


2,3 g ($^1/_{100}$ Mol) Dinitrochlorphenylhydrazin in 25 ccm Eisessig wurden mit 1,2 g Benzaldehyd geschüttelt. Wasserzusatz vervollständigte die Abscheidung der Benzalverbindung. Durch

Umkrystallisieren aus viel heißem Eisessig ließen sich feine orangefarbene Nädelchen vom Schmp. 242° erhalten, die in den üblichen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

0,1816 g gaben 27,6 ccm N bei 15° und 748 mm.

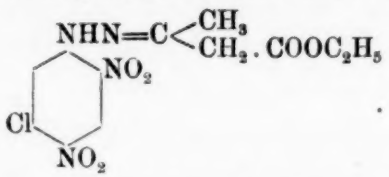
Berechnet für $C_{13}H_9O_4N_4Cl$:		Gefunden:
N	17,48	17,39 %.

Acetonverbindung, 

Eine Aufschlämmung von 2,3 g Dinitrophenylhydrazin in Eisessig wurde mit 1 g Aceton schwach erwärmt. Aus der rotgelben Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten gelbe Nädelchen ab, die durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 123°; die Substanz löst sich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Äther, nicht in Wasser.

0,1167 g gaben 20,8 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_4N_4Cl$:		Gefunden:
N	19,82	19,72 %.

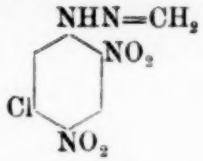
Kondensationsprodukt mit Acetessigester, 

Eine Lösung von 2,3 g Dinitrochlorphenylhydrazin in 40 ccm Alkohol wurde mit 1,3 g Acetessigester auf dem Wasserbade 3 Stunden gekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedene Substanz krystallisiert aus Alkohol in stark glänzenden Rhomboedern, die bei 115° schmelzen, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig, nicht aber in Wasser löslich sind.

0,1546 g gaben 22,2 ccm N bei 15,5° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_6N_4Cl$:		Gefunden:
N	16,26	16,50 %.

Formaldehydkondensationsprodukt,

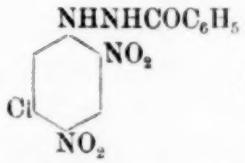


4,6 g Dinitrochlorphenylhydrazin wurden in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm Formalin auf dem Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Die beim Erkalten abgeschiedene Substanz ließ sich aus 80proz. Alkohol umkrystallisieren, und wurde in gelben Nädelchen vom Schmp. 124° erhalten, die sich leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Aceton lösen.

0,1399 g gaben 27,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_4N_4Cl$:	Gefunden:
N 22,92	22,98 %.

Benzoylverbindung,

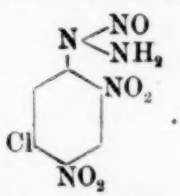


3 g Dinitrochlorphenylhydrazin wurden mit 1,5 g Benzoylchlorid etwas erwärmt. Das unansehnliche Reaktionsprodukt gab nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig eine schöne rotgelbe Verbindung vom Schmp. 219°, die in Alkohol schwer löslich, in Wasser und Äther unlöslich ist.

0,1250 g gaben 18,7 ccm N bei 19,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_5N_4Cl$:	Gefunden:
N 16,55	16,82 %.

2,4-Dinitro-5-chlor-nitrosophenylhydrazin,



Eine Suspension von 7 g 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin in 60 ccm Alkohol wurde mit 6,6 ccm konzentrierter HCl (= 2,1 g HCl) versetzt. In diese Mischung wurde unter Rühren

und unter Eiskühlung eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser nach und nach einfließen lassen. Nach einstündigem Stehen wurde die entstandene gelbe Substanz abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Das äußerst unbeständige Pulver zersetzt sich bereits beim Aufbewahren an der Luft und konnte nicht weiter gereinigt werden. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt sich die Verbindung bei 85°.

0,1213 g gaben 27,7 ccm N bei 18° und 756 mm.

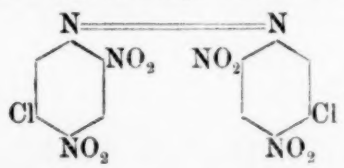
Berechnet für $C_6H_4O_5N_5Cl$:		Gefunden:
N	26,77	26,01 %.

Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln spaltet diese Nitrosoverbindung ein Gas ab, welches zur qualitativen und quantitativen Bestimmung ähnlich wie bei einer Stickstoffanalyse aufgefangen wurde. Bei der Gasanalyse zeigte sich, daß reiner Stickstoff vorlag.

Aus 0,535 g Dinitrochlornitrosophenylhydrazin wurde beim Erhitzen mit 50 prozent. Essigsäure 50 ccm Stickstoff erhalten, entsprechend 58,1 mg N. Demnach ist 1 Mol. Stickstoff frei geworden. Theoretisch hätten unter dieser Annahme 49,4 ccm = 57,3 mg Stickstoff entstehen sollen.

Beim Zersetzen der Nitrosoverbindung ohne Lösungsmittel bei 100° wurden dieselben Werte erhalten und außerdem die Bildung von Wasser festgestellt.

2,4,2′,4′-Tetranitro-5,5′-chlor-azobenzol,



Aus der Flüssigkeit, die beim Zersetzen der Nitrosoverbindung mit 50 prozent. Essigsäure erhalten wurde, schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Petroläther, Eisessig und Benzol leicht löslich, ist gegen Säuren und Alkalien beständig, wird aber beim Liegen an der Luft etwas grünlich.

Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft sie unter Ausstoßen eines gelben, die Nasenschleimhaut stark reizenden Dampfes.

0,1790 g gaben 0,2178 g CO_2 und 0,0190 g H_2O.
0,1773 g „ 30,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{12}H_4O_8N_6Cl$:		Gefunden:
C	33,45	33,30 %
H	0,91	1,19 „
N	19,48	19,35 „ .

Das gefundene Molekulargewicht deutet ebenfalls auf die angenommene Formel.

0,1988 g gaben in 19,1 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0,155°.

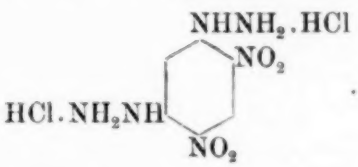
	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew.	432	342,5.

2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und Alkalien.

In Kalilauge verschiedener Konzentration löste sich das 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fielen braune Flocken aus, welche nicht gereinigt werden konnten. Die Eigenschaften eines Azimidols besaßen sie nicht.

Derivate des 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzols.

Salzsaures Salz,



4,5 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Dabei verwandelte sich die rote Farbe des Dihydrazins in ein schmutziges Grau. Das Salz wurde durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle in schönen hellgelben Krystallen erhalten. Wasser zersetzt das Salz unter teilweiser Rückbildung des Dihydrazins.

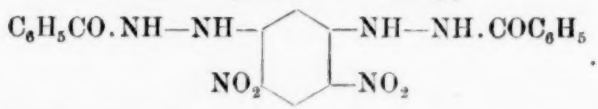
0,2093 g gaben 0,1894 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_6Cl_2$:		Gefunden:
HCl	24,25	23,02 %.

Schwefelsaures Salz, $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\(NHNH_2)_2H_2SO_4\end{cases}$.

4,5 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit einer Mischung von 4 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser versetzt. Aus der entstandenen Lösung fiel auf Wasserzusatz das Sulfat aus und wurde aus ganz verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so entstandene schwach gelbe Krystallmasse zersetzt sich bei 213°, ist in Wasser etwas schwerer löslich und etwas beständiger als das Chlorhydrat. Auch hier fielen die Säurewerte bei der Analyse etwas zu niedrig aus.

Benzoylverbindung,



3 g rohes Dinitrodihydrazinobenzol wurden mit 3 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Dann wurde Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die beim Erkalten abgeschiedene gelbbraune Substanz wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und so in Form von hell orangegelben Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 300°; in den meisten Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

0,1230 g gaben 20,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6N_6$:		Gefunden:
N	19,26	19,01 %.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.

Von

Ernst Müller.

III. Abhandlung:

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol.

Von

Walter Hoffmann.[1])

(Eingegangen am 5. September 1925.)

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol[2]) führt zu 2,4-Dinitro-5-chlorphenylhydrazin und weiter zu 2,4-Dinitro-1,5-dihydrazinobenzol. Die Kondensation zu den entsprechenden Azimidolen ist bei beiden Verbindungen nicht durchführbar. Schon früher hatten Curtius und M. Mayer[3]) das Ausbleiben der Azimidolbildung beim 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin beobachtet. Um festzustellen, ob die Zahl der Substituenten oder nur das Vorhandensein mehrerer Nitrogruppen bei der Entstehung von Azimidol hinderlich ist, untersuchte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Müller die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol, welches die Substituenten in gleicher Stellung wie das oben erwähnte 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol enthält. Es sollte auch ermittelt werden, ob noch ein weiteres, der vorhandenen Nitrogruppe nicht benachbartes Chloratom durch die Hydrazingruppe zu ersetzen ist.

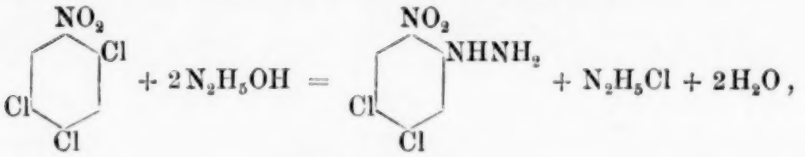
---

[1]) Walter Hoffmann, Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol. Inaug.-Diss., Heidelberg 1924.

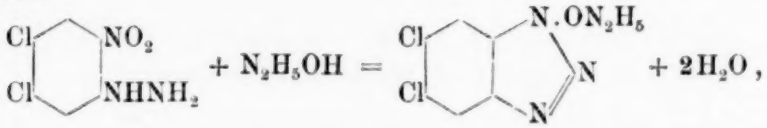
[2]) Vorige II. Abhandlung.

[3]) Dies. Journ. [2] **76**, 379 (1907).

Hydrazinhydrat reagiert in alkoholischer Lösung mit 2,4,5-Trichlornitrobenzol erst beim Erhitzen, und man erhält bei Anwendung von 2 Mol Hydrazinhydrat auf 1 Mol 2,4,5-Trichlornitrobenzol ein Gemisch verschiedener Substanzen. Das zu erwartende 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin:



wurde teilweise zu 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium kondensiert:



wozu Hydrazinhydrat verbraucht wurde, so daß ein großer Teil des Ausgangsmaterials unverändert blieb. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch den im praktischen Teil beschriebenen Trennungsgang 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin isoliert. Seine basischen Eigenschaften sind durch die negativen Substituenten so weit abgeschwächt, daß es nur mit starken Säuren leicht hydrolysierbare Salze liefert. Wohl bildet es aber mit Aldehyden und Ketonen vorzüglich krystallisierende Verbindungen; auch mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid kondensiert es sich leicht. In verdünnten Alkalien löst es sich beim Erwärmen mit violetter Farbe, aber erst beim Kochen mit konzentriertem Alkali entsteht neben einer phenolartigen Substanz (wahrscheilich 3,4-Dichlor-6-nitrophenol) eine kleine Menge 4,5-Dichlorbenzolazimidol. Salpetrige Säure gibt in normaler Reaktion 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid, welches beim Kochen mit konzentriertem Alkali in Stickstoffnatrium und ein phenolartiges Öl gespalten wird, das wahrscheinlich 3,4-Dichlor-6-nitrophenol enthält.

Mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat erhält man aus 2,4,5-Trichlornitrobenzol nur das Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols. Ein weiteres Chloratom war gegen den Hydrazinrest nicht austauschbar.

Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu einer wäßrigen Lösung des Dichlorbenzolazimidoldiammoniums fällt freies

4,5-Dichlorbenzolazimidol aus, das in weißen Nadeln krystallisiert und bei 196° verpufft.

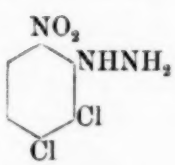
4,5-Dichlorbenzolazimidol ist eine ziemlich starke Säure; es macht aus Alkalicarbonaten leicht Kohlensäure frei und bildet gut krystallisierende Salze, auch mit schwachen Basen, wie z. B. Anilin. Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, etwas schwerer das Barium- und Magnesiumsalz, sehr schwer löslich sind die Schwermetallsalze.

Durch Umsatz des Kalisalzes mit Halogenalkyl wurde der Methyl- und Äthylester des 4,5-Dichlorbenzolazimidols dargestellt.

Mittels Benzoylchlorid und Acetylchlorid wurden das Benzoylderivat und das Acetylderivat erhalten.

Monochloressigester und Chlorkohlensäureester kondensierten sich ebenfalls mit 4,5-Dichlorbenzolazimidol zu gut krystallisierenden Verbindungen.

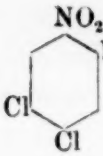
Wasserfreies Hydrazin gab mit 2,4,5-Trichlornitrobenzol in wenig absolutem Alkohol beim Erhitzen neben dem Hydrazinsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols eine in schönen Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 172° in schlechter Ausbeute. Diese erwies sich als ein Dichlornitrophenylhydrazin; es bildet ein leicht hydrolysierbares Chlorhydrat und eine Benzalverbindung, unterscheidet sich aber durch Schmelzpunkt, Farbe und Eigenschaften seiner Derivate deutlich von dem oben beschriebenen 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin. Das Ausgangsmaterial, 2,4,5-Trichlornitrobenzol, enthielt wohl noch ein Isomeres, wahrscheinlich 2,3,4-Trichlornitrobenzol, das beinahe denselben Schmelzpunkt (56°) wie das Hauptprodukt (Schmp. 57°) besitzt. Demnach kommt dem in kleiner Menge erhaltenen Dichlornitrophenylhydrazin wahrscheinlich die Strukturformel



(2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin) zu.

Ein weiteres Chloratom war auch bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin nicht durch die Hydrazingruppe zu ersetzen.

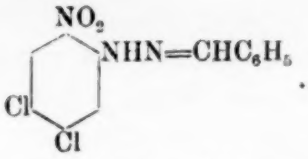
Experimenteller Teil.

3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin, 

45 g ($^2/_{10}$ Mol) 2,4,5-Trichlornitrobenzol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 20 g ($^1/_{10}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol allmählich zugegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde die entstandene dunkelrote Flüssigkeit noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der beim Erkalten abgeschiedene gelbrote Krystallbrei wurde abgesaugt, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und der hierbei ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Beide Niederschläge wurden vereinigt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat mit Salzsäure keine Fällung mehr entstand. Dadurch war das Hydrazinchlorid sowie das nebenbei entstandene 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium entfernt, und der Rückstand enthielt neben dem Reaktionsprodukt nur noch Ausgangsmaterial, da der Vorgang nie vollständig verlief. Beide Bestandteile ließen sich durch Extraktion des gut getrockneten Materials mit Schwefelkohlenstoff trennen, wobei das 2,4,5-Trichlornitrobenzol in Lösung ging. Der Rückstand lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in orangegelben, monoklinen Krystallen vom Schmp. 194,5°, die kräftigen Pleochroismus von Hellgrün bis Gelbbraun zeigen. Die Ausbeute ist schlecht. In Wasser ist das 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin nicht löslich, ebensowenig in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, dagegen wird es von Alkohol, Benzol und Chloroform in der Hitze leicht gelöst.

0,0968 g gaben 0,1124 g CO_2 und 0,0288 g H_2O.
0,1314 g „ 0,1530 g CO_2 „ 0,0250 g H_2O.
0,1156 g „ 20,1 ccm N bei 16° und 748 mm.
0,1190 g „ 19,50 ccm N bei 16° und 747 mm.
0,2202 g „ 0,2814 g AgCl.
0,1608 g „ 0,2060 g AgCl.

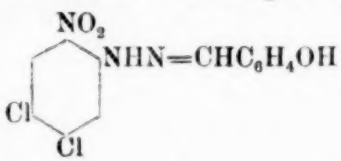
Berechnet für $C_6H_5O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:	
C	32,45	31,70	31,76 %
H	2,25	3,32	2,13 „
N	18,94	19,13	18,70 „
Cl	31,30	31,61	31,79 „ .

Benzalverbindung, 

Eine Lösung von 2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in 30 ccm Alkohol wurde mit 1,1 g Benzaldehyd unter Erwärmen kräftig geschüttelt. Die dabei ausgeschiedene Benzalverbindung wurde aus viel Alkohol in gelbroten Blättchen vom Schmp. 184° erhalten, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Viel Alkohol oder Eisessig lösen in der Hitze.

0,1984 g gaben 25,05 ccm N bei 18° und 739 mm.

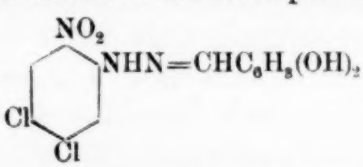
Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	13,56	14,10 %.

o-Oxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin, 

Eine Mischung von 2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin in 25 ccm Alkohol mit 1,3 g Salicylaldehyd wurde eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich ein krystalliner roter Niederschlag abschied, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz schmilzt bei 207°, bildet rhombische Krystalle von gelbgrüner Farbe und ist in Wasser, Benzol, Äther und Eisessig unlöslich, in viel Alkohol löslich. Alkalien färben die Lösung tief violett.

0,1456 g gaben 16,3 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	12,89	12,84 %.

m-Dioxybenzal-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin, 

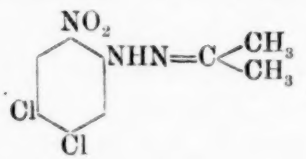
2,2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 1,3 g Resorcylaldehyd auf dem Wasser-

bade $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt. Der rote Niederschlag lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, schön orangerote, rhombische Nadeln vom Schmp. 251°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Dioxybenzalverbindung wenig löslich, nur von viel heißem Alkohol wird sie in der Hitze aufgenommen.

0,2112 g gaben 22,9 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_4N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	12,54	12,30 %.

Aceton-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,

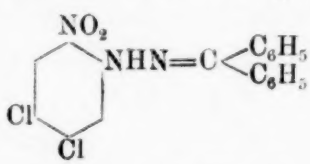


2 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig mit 30 ccm Aceton eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte die Acetonverbindung in citronengelben Nädelchen aus. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin gut löslich und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 157°.

0,1490 g gaben 21,45 ccm N bei 17° und 744 mm.
0,1310 g „ 19,20 ccm N bei 14° „ 740 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:	
N	16,04	16,50	16,26 %.

Benzophenon-3,4-dichlor-6-nitrophenylhydrazin,

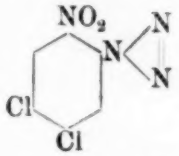


Eine Mischung von 2,5 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin mit 1,8 g Benzophenon wurde unter Zusatz weniger Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Das abgeschiedene Kondensationsprodukt krystallisierte aus wenig heißem Alkohol in hellgelben Krystallblättchen vom Schmp. 162° und ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Äther.

0,0774 g gaben 7,05 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N_3Cl_2$:	Gefunden:
N 10,89	10,44 %.

3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid,



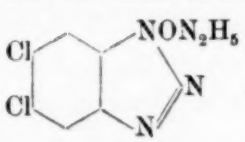
2,5 g 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Salzsäure gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Es schied sich dabei ein gelbroter Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Substanz besteht aus gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 56°, ist in Wasser und Ligroin unlöslich, in Benzol, Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

0,1810 g gaben 38,2 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_6H_2O_2N_4Cl_2$:	Gefunden:
N 24,05	24,13 %.

Kocht man das 3,4-Dichlor-6-nitrodiazobenzolimid mit konzentrierter Kalilauge, so wird die Azoimidogruppe abgespalten, wobei sich ein Teil der Substanz auflöste, ein anderer Teil verharzte. Nach dem Ansäuern wurde mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat schied sich eine gelblichweiße Verbindung vom Schmp. 34° ab, ferner konnte im Filtrat die abgespaltene Stickstoffwasserstoffsäure als Silberazid nachgewiesen werden. Die Substanz vom Schmp. 34° war in Alkalien löslich, fiel auf Säurezusatz wieder aus und besaß Phenolgeruch. Eine nähere Untersuchung war wegen der zu geringen Menge nicht ausführbar.

4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium,



22,5 g ($^1/_{10}$ Mol.) Trichlornitrobenzol wurden mit 50 ccm Alkohol übergossen und nach Zusatz von 20 g ($^4/_{10}$ Mol.) Hydrazin-

hydrat 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Aus der intensiv rot gefärbten Lösung schied sich ein gelbroter Krystallbrei ab, welcher abgesaugt und nach dem Trocknen mit Äther extrahiert wurde. Der Rückstand wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, gab aber doch keine genauen Analysenwerte. Schmp. 192° (rein 205°).

0,0920 g gaben 0,0890 g CO_2 und 0,0296 g H_2O.
0,1360 g „ 0,1260 g CO_2 „ 0,0430 g H_2O.
0,1196 g „ 0,1148 g CO_2 „ 0,0402 g H_2O.
0,0984 g „ 27 ccm N bei 16° und 764 mm.
0,1500 g „ 41,9 ccm N bei 20,5° und 764 mm.
0,0900 g „ 0,1162 g AgCl.

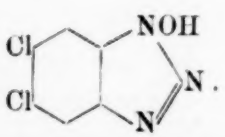
Berechnet für $C_6H_7ON_3Cl_2$:		Gefunden:		
C	30,76	26,39	25,27	26,19 %
H	3,01	3,6	3,53	3,76 „
N	29,93	32,01	31,97	— „
Cl	30,27	31,94	—	— „.

Rein wurde das Salz aus freiem 4,5-Dichlorbenzolazimidol und Hydrazinhydrat erhalten.

0,0988 g gaben 26,2 ccm N bei 19° und 750 mm.
0,0744 g „ 20,5 ccm N bei 28° „ 751 mm.

Berechnet für $C_6H_7ON_3Cl_2$:		Gefunden:	
N	29,93	29,94	29,74 %.

Das Diammonsalz krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 205° (unter Zersetzung) und ist in Alkohol leicht löslich, in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich; Säuren fällen das freie Azimidol in weißen Flocken aus.

4,5-Dichlorbenzolazimidol, 

10 g rohes 4,5-Dichlorbenzolazimidoldiammonium wurden in 50 ccm warmem Wasser gelöst und die Lösung mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Der hierbei entstandene gelbgraue Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen dreimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen Nadeln sind in Alkohol, Eisessig, Aceton und Nitrobenzol gut löslich, fast nicht aber in Äther, Benzol und Ligroin. Beim Erhitzen färbt sich die

Substanz gegen 190° braun und verpufft heftig bei 194—196°. Die Lösung reagiert sauer gegen Lackmus, Alkalien lösen zu Salzen.

0,0994 g gaben 0,1288 g CO_2 und 0,0154 g H_2O.
0,0728 g „ 0,0935 g CO_2 „ 0,0138 g H_2O.
0,0836 g „ 15,3 ccm N bei 16° und 754 mm.
0,1054 g „ 20,3 ccm N bei 22° „ 738 mm.
0,1234 g „ 0,3256 g AgCl.
0,2724 g „ 0,3746 g AgCl.

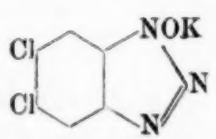
Berechnet für $C_6H_3ON_3Cl_2$:		Gefunden:	
C	35,31	35,35	35,04 %
H	1,47	1,73	2,12 „
N	20,60	20,97	21,06 „
Cl	34,78	34,42	34,04 „ .

Einwirkung von Alkalien auf 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin.

Beim Erwärmen von 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin mit wäßriger Natronlauge löste sich die Substanz mit violetter Farbe. Kocht man mit konzentriertem Alkali, so löst sich ein Teil und eine braune schmierige Masse von phenolartigem Geruch bleibt zurück. Aus dem Filtrat fällt mit Salzsäure wenig 4,5-Dichlorbenzolazimidol aus.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin.

Beim Eintropfen von Hydrazinhydrat in eine alkoholische Aufschlämmung von 3,4-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin färbte sich die Mischung zunächst rot, dann braun. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Lösung filtriert und angesäuert. Der dabei ausfallende Niederschlag schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196° und bestand aus 4,5-Dichlorbenzolazimidol.

4,5-Dichlorbenzolazimidolkalium, 

Eine heiße Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol in 20 ccm Alkohol wurde mit 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol versetzt. Das beim Erkalten abgeschiedene Salz bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, perlmutterglänzende

Blättchen, die sich bei 230—250° explosionsartig zersetzen; es ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol, nicht in Aceton, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

0,3794 g gaben 0,1364 g K_2SO_4.
0,1172 g „ 0,0420 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_2ON_3Cl_2K$:		Gefunden:	
K	16,16	16,08	16,13 %.

Barium-, Magnesium-, Kupfer- und Silbersalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols.

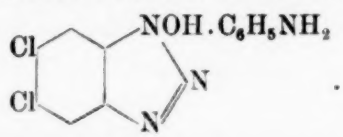
Ba-Salz: Eine wäßrige Lösung von Bariumnitrat wurde in der Hitze mit einer wäßrigen Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali versetzt. Das ausgefallene Bariumsalz ließ sich aus Wasser umkrystallisieren; es bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die in Alkohol wenig löslich sind und beim Erhitzen auf dem Spatel sowie beim Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure heftig verpuffen.

Mg-Salz: Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 2 g Azimidolkali wurde in der Hitze mit einer Lösung von 1 g Magnesiumchlorid versetzt und das ausgefallene Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei sich verfilzte, faserige Krystalle bilden.

Cu-Salz: Kupfersulfatlösung fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes einen graugrünen Niederschlag, der aus sehr viel Alkohol in feinen grünen Nadeln krystallisiert.

Ag-Salz: Silbernitrat erzeugt einen voluminösen weißen Niederschlag, der sich am Licht dunkel färbt und beim Erhitzen auf dem Platinspatel explodiert.

4,5-Dichlorbenzolazimidolanilin,

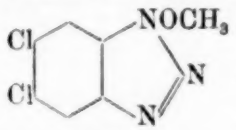


5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol wurden mit 15 g reinem Anilin auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt ($^1/_2$ Stunde). Beim Abkühlen krystallisierte das Anilinsalz in weißen rhombischen Nadeln. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz das Salz unter Zersetzung bei 168°. In Wasser und Benzol ist es nicht löslich, wohl aber in Alkohol und Aceton.

0,1868 g gaben 31,2 ccm N bei 14° und 746 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_4Cl_2$:		Gefunden:
N	18,90	19,19 %.

4,5-Dichlorbenzolazimidolmethyläther,

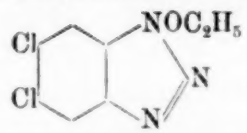


3 g 4,5-Dichlorbenzolazimidol wurden in alkoholischer Lösung mit 5,4 g Jodmethyl 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte zuerst Jodkali, später der Methyläther aus. Das Jodkali wurde durch Wasser entfernt, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Der Methyläther, farblose glänzende Blättchen, schmilzt bei 129°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und in Wasser unlöslich.

0,0944 g gaben 0,1344 g CO_2 und 0,0200 g H_2O.
0,1112 g „ 19,50 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_5ON_3Cl_2$:		Gefunden:
C	38,53	38,84 %
H	2,29	2,39 „
N	19,24	19,53 „ .

4,5-Dichlorbenzolazimidoläthyläther,

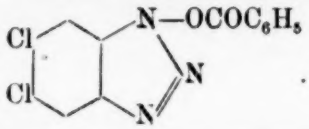


Zu einer Lösung von 2 g Dichlorbenzolazimidol in 20 ccm Alkohol wurde eine Lösung von 0,6 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol gegeben und mit 1,6 g Jodäthyl 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Aus dem beim Erkalten abgeschiedenen Reaktionsprodukt wurde mit Wasser das Jodkali gelöst und der zurückbleibende Äthyläther aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weiße monokline Blättchen vom Schmp. 90°, die in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1450 g gaben 0,2218 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,1496 g „ 23,8 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3Cl_2$:		Gefunden:
C	41,40	41,73 %
H	3,01	3,45 „
N	18,11	18,39 „ .

4,5-Dichlorbenzolbenzoylazimidol,

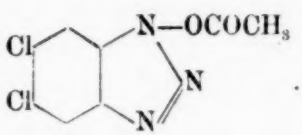


In einer Suspension von 2 g Dichlorbenzolazimidolkali in 30 ccm Alkohol wurden 1,6 g Benzoylchlorid nach und nach eingetragen. Aus der klaren Lösung krystallisierte alsbald das Benzoylderivat, welches, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 152° schmilzt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Äther, Aceton und Ligroin, nicht in Wasser löslich sind. Alkohol spaltet beim Kochen langsam in Benzoesäureester und Dichlorbenzolazimidol.

0,1376 g gaben 0,2442 g CO_2 und 0,0300 g H_2O.
0,1076 g „ 13,02 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{13}H_7O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
C	50,67	50,45 %
H	2,27	2,53 „
N	13,62	13,86 „ .

4,5-Dichlorbenzolacetylazimidol,

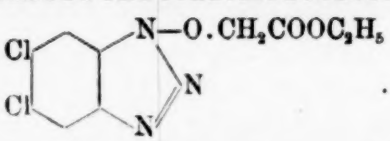


2,5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali, in 30 ccm Aceton suspendiert, wurden mit 1 g Acetylchlorid $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Eiswasser fiel die Acetylverbindung in weißen Flocken aus, welche aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 150° erhalten wurden. In Aceton, Benzol, Ligroin und Alkohol ist die Substanz gut löslich, in Wasser unlöslich.

0,1260 g gaben 19,9 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	17,10	17,34 % .

4,5-Dichlorbenzolazimidolessigester,



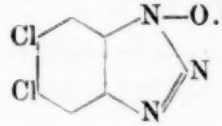
Eine Lösung von 2 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali wurde mit 4 g Monochloressigsäureäthylester eine Stunde auf dem

Wasserbade erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte weiße glänzende, rhombische Prismen vom Schmp. 109°, welche in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, nicht aber in Wasser löslich sind. Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat wurde die Verbindung gespalten, wobei das Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols entstand.

0,1380 g gaben 18,3 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3N_3Cl_2$:	Gefunden:
N 14,50	14,71 %.

4,5-Dichlorbenzolazimidolkohlensäureäthylester,



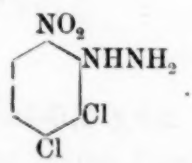
Eine Lösung von 2,5 g 4,5-Dichlorbenzolazimidolkali in 30 ccm Alkohol wurde allmählich mit 1 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet glänzende, rhombische, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 123° und ist in Alkohol oder Benzol leicht löslich, schwer löslich in Äther und Ligroin und unlöslich in Wasser.

0,1402 g gaben 20,05 ccm N bei 28° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_3N_3Cl_2$:	Gefunden:
N 15,22	15,42 %.

Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf 2,4,5-Trichlornitrobenzol.

2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin,



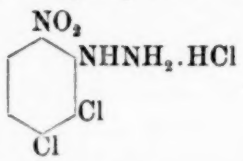
22 g ($^1/_{10}$ Mol.) 2,4,5-Trichlornitrobenzol, in 10 ccm absolutem Alkohol suspendiert, wurden mit 5 g ($^1/_{10}$ Mol) wasserfreiem Hydrazin versetzt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv rot färbte. Das Gemenge wurde dann über freier Flamme langsam zum Sieden erhitzt. Falls starke Stickstoffentwicklung eintritt, muß sofort gekühlt werden. Nach 2 Minuten langem Sieden läßt man erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer harten dunkelroten Masse erstarrt. Aus dem gut abgepreßten Gemenge

wurde mit Wasser Hydrazinchlorid und entstandenes Diammonsalz des 4,5-Dichlorbenzolazimidols ausgezogen, und aus dem getrockneten Rückstand durch Extrahieren mit Tetrachlorkohlenstoff das unverändert gebliebene 2,4,5-Trichlornitrobenzol entfernt. Das zurückgebliebene 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurde aus Benzol umkrystallisiert und bildet rote rhombische Blättchen vom Schmp. 172°. Erhalten wurden nur 0,6 g.

0,2058 g gaben 34,0 ccm N bei 12° und 744 mm.
0,1870 g „ 30,8 ccm N bei 12° „ 744 mm.

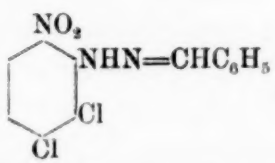
Berechnet für $C_6H_5O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:	
N	18,94	19,10	19,03 %.

Salzsaures Salz des 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazins,



Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löste sich 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin auf, wobei die Farbe in Gelb überging. Das beim Erkalten ausfallende salzsaure Salz wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen; es schmolz bei 195° unter Zersetzung. Schon heißes Wasser hydrolysiert das Salz; die gelbe Farbe der Verbindung verwandelt sich dabei wieder in Rot.

Benzalverbindung,



2,5 g 2,3-Dichlor-6-nitrophenylhydrazin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig mit 1,5 g Benzaldehyd kräftig geschüttelt. Der alsbald entstehende rote Niederschlag wurde aus viel Eisessig in feinen roten Nadeln vom Schmp. 225° erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich und wird von verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam gespalten.

0,2024 g gaben 24,6 ccm N bei 13° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
N	13,56	13,99 %.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Nitro- und Chlornitroderivate des Benzols und Naphthalins.

Von

Ernst Müller.

IV. Abhandlung:

Über die Einwirkung von Hydrazin auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin.

Von

Karl Weisbrod.[1])

(Eingegangen am 5. September 1925.)

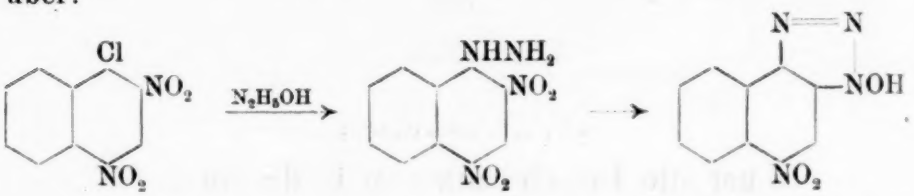
Im Anschluß an die Versuche über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlornitroderivate des Benzols war es von Interesse, auch Naphthalinderivate in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen. Dazu schien besonders 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin geeignet; denn das entsprechende Benzolderivat, 2,4-Dinitrochlorbenzol, gibt mit Hydrazinhydrat glatt 2,4-Dinitrophenylhydrazin und dieses läßt sich auch in ein Azimidol überführen.

Wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen, verlief beim 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin die Reaktion aber wesentlich anders. Beim Zugeben von 2 Mol Hydrazinhydrat zu 1 Mol Chlordinitronaphthalin und Erwärmen auf dem Wasserbade trat eine Reaktion ein, bei der eine Reihe von Produkten nebeneinander entstand. Wie die Entwicklung von Stickstoff sowie das Auftreten von Hydrazinchlorid beweist, erfolgte sowohl Reduktion wie Substitution. Aus dem dunkel gefärbten Rohprodukt konnten durch einen etwas umständlichen Tren-

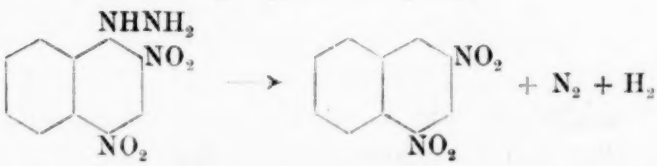
[1]) Karl Weisbrod, Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss., Heidelberg 1925.

nungsgang 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin, 2,4-Dinitronaphtholdiammonium, m-Nitronaphthylazimidol und 2,4-Dinitronaphthalin isoliert werden.

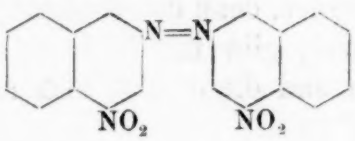
Es ist anzunehmen, daß sich, wenigstens teilweise, zuerst 2,4-Dinitronaphthylhydrazin bildet. Unter dem Einfluß noch vorhandenen Hydrazinhydrates geht dieses Naphthylhydrazin zum Teil in das Diammonsalz des m-Nitronaphthylazimidols über:



Zum Teil aber zerfällt das Dinitronaphthylhydrazin, eine offenbar sehr unbeständige Substanz, wohl in Dinitronaphthalin, Stickstoff und Wasserstoff.

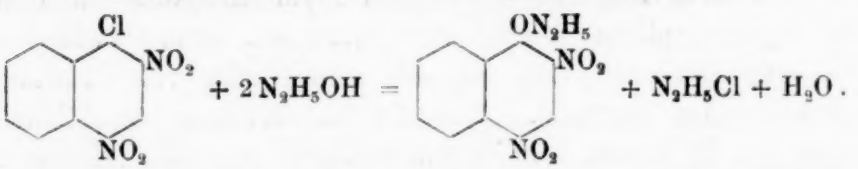


und das so entstandene Dinitronaphthalin wird dann teilweise zu 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin



reduziert.

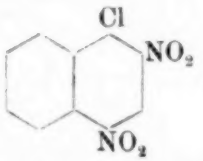
Daneben verläuft noch eine hydrolytische Spaltung des Chlordinitronaphthalins zu Dinitronaphtholdiammonium:



Um die Reaktion mehr nach einer bestimmten Richtung zu lenken, wurde Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur zu einer alkoholischen Aufschlämmung von Chlordinitronaphthalin gegeben, jedoch verlief die Einwirkung im wesentlichen ebenso wie in der Hitze.

Durch Anwendung von wasserfreiem Hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Hydrolyse zu Dinitronaphtholdiammonium vermieden; das Reaktionsprodukt bestand aus 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin und Dinitronaphthalin neben Hydrazinchlorid. Bei diesen Versuchsbedingungen fand überhaupt keine Bildung von Azimidol statt.

Experimenteller Teil.

1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, 

Das als Ausgangsmaterial benutzte 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin wurde nach einem patentierten Verfahren von Ullmann[1]) aus 2,4-Dinitronaphthol, p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin dargestellt.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlordinitronaphthalin in der Wärme.

25,3 g ($^1/_{10}$ Mol) Chlordinitronaphthalin wurden mit 180 ccm Alkohol versetzt und langsam 10 g ($^2/_{10}$ Mol) Hydrazinhydrat in 10 ccm Alkohol zugegeben. Das dunkelrote Gemisch wurde 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgte. Dann wurde der entstandene braunschwarze Niederschlag heiß abfiltriert (Filtrat F_1).

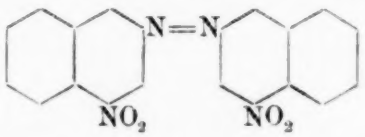
Er erwies sich als ein Gemisch von mehreren Substanzen. Durch Auskochen mit Wasser ließ sich der in Wasser lösliche Anteil abtrennen. Der in Wasser unlösliche Rückstand, dunkelbraune Krystalle, war auch in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig unlöslich, konnte aber aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden. Die so erhaltenen, glänzend braunroten Nädelchen schmolzen bei 315° und zeigten deutlichen Pleochroismus von Gelb nach Braunrot. Unter dem Mikroskop sind massenhaft Zwillingskrystalle zu erkennen, ähnlich den bekannten Schwalbenschwanzzwillingen des Gipses. Die Auslöschungsschiefe zur Zwillingsnaht beträgt 24°.

[1]) Ber. 41, 3932 (1908).

0,1619 g gaben 0,3826 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.
0,1008 g „ 0,2379 g CO_2 „ 0,0297 g H_2O.
0,1312 g „ 17,9 ccm N bei 24° und 748 mm.
0,1476 g „ 19,9 ccm N bei 22° „ 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4N_4$:		Gefunden:	
C	64,52	64,47	64,39 %
H	3,23	3,51	3,30 „
N	15,05	14,98	14,95 „ .

Wie die Analyse zeigt, liegt 4,4′-Dinitro-2,2′-azonaphthalin



vor.

Wie oben erwähnt, wurde aus dem braunschwarzen Niederschlag mit heißem Wasser eine Substanz ausgezogen. Diese krystallisierte beim Erkalten aus und bildete nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol hochrote, gerad auslöschende Nadeln vom Schmp. 203—205°. Da diese Verbindung beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Dinitronaphthol und salzsaures Hydrazin zerlegt wird, handelt es sich um 2,4-Dinitronaphtholdiammonium.

0,2004 g gaben 0,3336 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1625 g „ 0,2691 g CO_2 „ 0,0589 g H_2O.
0,1545 g „ 28,4 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,1327 g „ 24,9 ccm N bei 21° „ 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_4$:		Gefunden:	
C	45,11	45,41	45,18 %
H	3,76	3,67	4,05 „
N	21,05	21,10	21,08 „ .

Aus dem Filtrat vom Dinitronaphtholdiammonium fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein gelber, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. So erhält man gelbe Täfelchen von ziemlich starker Doppelbrechung, die bei 215° verpuffen, sich in Alkalien lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. Wie die Eigenschaften und die Analyse zeigen, liegt m-Nitronaphthylazimidol vor. Leider war die entstandene Menge sehr gering.

0,1273 g gaben 0,2441 g CO_2 und 0,0337 g H_2O.
0,1242 g „ 26,7 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3N_4$:		Gefunden:
C	52,17	52,31 %
H	2,61	2,96 „
N	24,34	24,16 „ .

Aus dem oben erwähnten Filtrat F_1 krystallisierten beim Erkalten zwei Substanzen, nämlich braunrote Krystalle und Hydrazinchlorid. Dieses konnte durch Auswaschen mit Wasser entfernt werden und wurde im Waschwasser durch Benzaldehyd als Benzalazin (Schmp. 93°) nachgewiesen. Die nach dem Auswaschen zurückbleibenden braunroten Krystalle wurden mit Wasser ausgekocht, wodurch etwas Dinitronaphtholdiammonium extrahiert wurde. Der ungelöste Rückstand wurde schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bildet gelbbraune Krystalle vom Schmp. 143°. Die Analyse stimmt auf Dinitronaphthalin.

0,1373 g gaben 16,2 ccm N bei 24° und 748 mm.
0,1185 g „ 14,0 ccm N bei 24° „ 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4N_2$:		Gefunden:	
N	12,84	12,95	12,97 % .

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chlordinitronaphthalin in der Kälte.

10,1 g ($^4/_{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin in 100 ccm Alkohol wurden unter Rühren langsam mit 4 g ($^8/_{100}$ Mol) Hydrazinhydrat versetzt, die mit 200 ccm Alkohol verdünnt waren. Der entstandene braunschwarze Brei wurde nach 48 Stunden abgesaugt und im Soxhletapparat 8 Stunden lang mit Alkohol extrahiert. Ungelöst blieb dabei 4,4′-Dinitro-2,2′-azonaphthalin, welches, wie oben beschrieben, aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde. In Lösung gegangen waren 2,4-Dinitronaphtholdiammonium, m-Nitronaphthylazimidoldiammonium, ferner auch etwas Dinitroazonaphthalin. Diese drei Substanzen schieden sich gemeinsam im Kolben des Soxhletapparates ab und wurden durch Auskochen mit Wasser getrennt. Ungelöst blieb hierbei 4,4′-Dinitroazonaphthalin und wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten Dinitronaphtholdiammonium aus. Nachdem dieses abfiltriert war, enthielt die Lösung noch m-Nitronaphthylazimidoldiammonium, woraus mittels Salzsäure m-Nitronaphthylazimidol gefällt wurde. Die Sub-

stanzen wurden, wie oben beschrieben, durch Umkrystallisieren gereinigt.

Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Chlordinitronaphthalin.

10,1 g ($^4/_{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin wurden in 100 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt. Unter ständigem Rühren wurde im Verlauf von 3 Stunden eine Lösung von 2,6 g wasserfreiem Hydrazin in 20 ccm absolutem Alkohol zufließen lassen. Dabei schied sich eine dunkel gefärbte Substanz ab, die nach dem Abfiltrieren mit Alkohol erwärmt wurde. Wie bei den anderen Versuchen blieb auch hier 4,4'-Dinitro-2,2'-azonaphthalin ungelöst zurück. Es wurde nun dieser Rückstand abfiltriert und mit Wasser ausgekocht, wobei sich zeigte, daß kein Dinitronaphtholdiammonium entstanden war. Aus dem alkoholischen Filtrat vom Dinitroazonaphthalin krystallisierte beim Erkalten neben Hydrazinchlorid eine braune Substanz, welche nach dem Umkrystallisieren durch Mischschmelzpunkt als Dinitronaphthalin erkannt wurde.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

12. Mitteilung:

Über die Produkte der Einwirkung von Sulfiten auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Von

Hans Th. Bucherer und **Hans Barsch.**

[Aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1925.)

A. Theoretischer Teil.

Einleitung.

Das 1,8-Dinitronaphthalin läßt sich durch Nitrierung von Naphthalin gewinnen und entsteht hierbei in beträchtlichen Mengen neben dem 1,5-Dinitronaphthalin. Während das 1,5-Dinitronaphthalin fast ausschließlich zur Darstellung von Alizarinschwarz S Verwendung findet, versuchte die Firma A. Fischesser & Co., Lutterbach, das abfallende 1,8-Dinitronaphthalin für die Gewinnung einer 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zu verwerten. Das Fischessersche Verfahren besteht in der Einwirkung von wäßriger Natriumbisulfitlösung auf 1,8-Dinitronaphthalin und verläuft nach den Angaben der Patentschrift Nr. 79577 in der Weise, daß das 1,8-Dinitronaphthalin durch das Sulfit gleichzeitig reduziert und sulfoniert wird. Es war aber auf Grund der Kenntnis der Sulfitreaktionen vorauszusehen, daß hierbei tatsächlich nicht nur eine Reduktion und gleichzeitige Sulfonierung erfolgt, sondern daß sich als dritter Vorgang eine Veresterung der 1,8-Diaminosäure zu dem Schwefligsäureester der entsprechenden 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure abspielt, so daß die Ausbeute an einheitlicher

1,8-Diaminotrisulfonsäure durch diese Nebenreaktion erheblich beeinflußt werden mußte.

Ähnliches wie für das Fischessersche Patent gilt aber auch für das von den Höchster Farbwerken im D.R.P. 215338 angegebene Verfahren (Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitro-naphthalin in Gegenwart von Ammoniak) zur Herstellung der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Es war vorauszusehen, daß auch diese Disulfonsäure gegen Bisulfit nicht beständig ist, weshalb auch hier ein glatter Verlauf der Reaktion bezweifelt werden mußte. Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, durch Vergleiche mit den durch Sulfonierung des 1,8-Naphthylendiamins gewonnenen Säuren die erforderliche Aufklärung über die Konstitution des Fischesserschen Reaktionsproduktes zu schaffen.

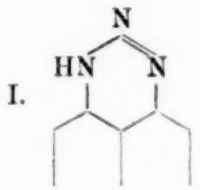
Bevor mit der ausführlichen Beschreibung der einzelnen Versuche begonnen wird, seien die besonderen Regeln, Gesetzmäßigkeiten und Charakterisierungsmöglichkeiten zusammengestellt, die die Grundlage für die Untersuchung bildeten und die im Verlauf der Arbeit des öfteren Erwähnung finden werden.

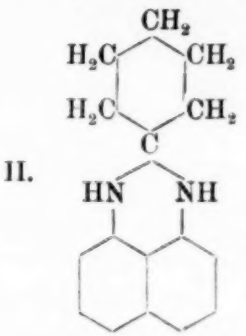
Von ausschlaggebender Bedeutung für die vorliegenden Untersuchungen sind die Sulfitreaktionen, d. h. die Regeln, die bei der Einwirkung von Sulfiten auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen zu berücksichtigen sind.

Eine besondere Bedeutung ist den Sulfitreaktionen deshalb zuzuschreiben, weil sie in ganz bestimmter Weise durch die Stellung der Sulfogruppen beeinflußt werden, und weil umgekehrt aus der Reaktionsfähigkeit gewisser Sulfonsäuren gegenüber Natriumbisulfit auf die Stellung, in der sich die betreffenden Sulfogruppen befinden, geschlossen werden kann. So erweist sich den Sulfitreaktionen fast ohne Ausnahme die Parastellung einer Sulfogruppe als förderlich, während ihnen die Metastellung bei α- und β-Derivaten sowie die Orthostellung bei α-Derivaten hinderlich ist.

In bezug auf die Konstitutionsbestimmung bietet ferner die Regel, daß die Sulfogruppen, bei der Reduktion von Nitroverbindungen durch Sulfit unter gleichzeitiger Sulfonierung, nicht in Metastellung zur Aminogruppe einzutreten pflegen, sondern in o- oder p-Stellung, einigen Anhalt.

Die Peridiaminoverbindungen lassen sich auf folgende Art nachweisen. Behandelt man ein Peridiamin in der Kälte mit Salzsäure und Nitrit, so entsteht ein Azimid (I), das mit Soda



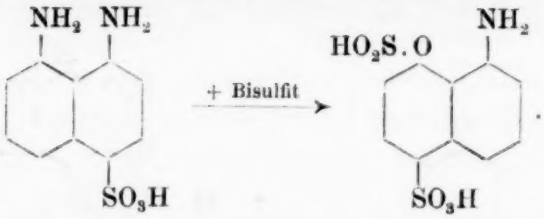


nach Rot umschlägt, während es mit konzentrierter Salzsäure ein leuchtendes Gelb liefert.

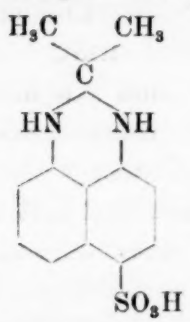
Noch deutlicher lassen sich die Peridiaminokörper von den Amino-, Oxy- und Aminooxyverbindungen durch die Kondensation mit Ketonen unterscheiden. Kocht man z. B. die 1,8-Naphthylendiaminotrisulfonsäure in salzsaurer Lösung mit Cyclohexanon, so bildet sich ein auffallend beständiges Kondensationsprodukt, dessen Konstitution vermutlich der Formel II entspricht. Daß die Diaminosäure eine wesentliche Veränderung durch die Kondensation mit dem Keton erlitten hat, geht daraus hervor, daß das aus Cyclohexanon und der Fischesserschen Säure erhältliche Kondensationsprodukt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach mineralsaurer Lösung einen violetten Farbstoff bildet, der, mit Natronlauge auf Fließpapier betupft, nahezu entfärbt wird, während der entsprechende Farbstoff der Fischesserschen Säure mit Natronlauge nach Grün umschlägt.

Von Wichtigkeit für die vorliegenden Versuche ist auch die Eigenschaft der Ketone (Aceton, Cyclohexanon), bei 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäuren auf die in Parastellung zu einer Sulfogruppe befindlichen Aminogruppen einen eigenartigen schützenden Einfluß auszuüben. Es sei dies an folgendem Beispiel erläutert. Kocht man die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure einige Zeit mit überschüssigem Bisulfit, so tritt auf Grund der oben angeführten Regel (vgl. S. 314) eine Schwefligsäureestergruppe an Stelle der zur Sulfogruppe paraständigen, in (1) befindlichen Aminogruppe, und man erhält

aus der 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure den Schwefligsäureester der 1,8,**5**-Aminonaphtholsulfonsäure:



Kondensiert man aber (gemäß D.R.P. 120016) zuerst die 1,8,4-Naphthylendiaminsulfonsäure mit Aceton und läßt dann auf das entstandene Kondensationsprodukt Natriumbisulfit einwirken, so wird nunmehr die Aminogruppe in (1) nicht angegriffen, da sie durch Aceton geschützt ist, und die Schwefligsäureestergruppe wird in (8) gebildet, so daß durch Verseifung die isomere 1,8,**4**-Aminonaphtholsulfonsäure entsteht. Man nimmt an[1]), daß dem Kondensationsprodukt die Formel



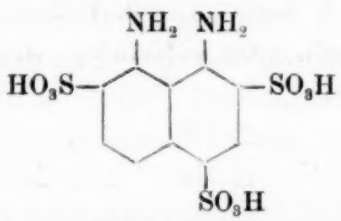
zukommt, die mit seiner Stabilität durchaus im Einklang steht.

Zur Unterscheidung der Naphthylamin-, Naphthylendiamin-, Naphthol- und Aminonaphtholsulfonsäuren, die bei den folgenden Versuchen zum Teil nebeneinander auftreten, dienen die Farbstoffkupplungen mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und die Umschläge der dabei entstandenen Farbstoffe mit Säuren und Alkalien. So ist der Farbstoff der Fischesserschen 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure durch den Umschlag mit Natronlauge nach einem lebhaften Grün, mit Ammoniak und Soda nach Graublau gekennzeichnet; der Farbstoff der entsprechenden 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure wird mit Natronlauge, Ammoniak und Soda blau, der Farbstoff der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure mit konzentrierter Salzsäure violett, während

[1]) Bucherer, dies. Journ. [2] **70**, 345 (1904).

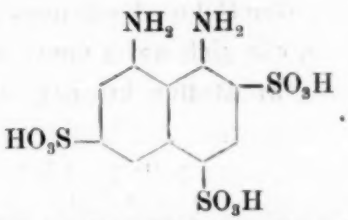
der Farbstoff der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure (acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt) mit konzentrierter Salzsäure nach Gelb (mit violettem Kern) umschlägt.

Nach den Angaben des Fischesserschen Patents erhält man als Endprodukt lediglich eine 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure, der folgende Konstitution von Fischesser zugeschrieben wird:



1,8,2,4,7-Naphthylendiamintrisulfonsäure

oder



1,8,2,4,6-Naphthylendiamintrisulfonsäure

Auf Grund der Erfahrungen auf dem Gebiete der Sulfitreaktionen konnte es nicht schwer fallen, die der Trisulfonsäure wirklich zukommende Konstitution zu bestimmen, wobei sich ergab, daß beide von Fischesser aufgestellten Formeln als ausgeschlossen gelten müssen.

Die bei der vorliegenden Untersuchung durch die Einwirkung von Bisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin gewonnene Naphthylendiamintrisulfonsäure stimmt mit der von Fischesser beschriebenen Naphthylendiamintrisulfonsäure ihren Eigenschaften nach überein. Sie ist meist etwas grau gefärbt und löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Ihre wäßrige Lösung zeigt geringe grüne Fluorescenz. Mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid vereinigt sie sich zu einem violetten Farbstoff, der durch konzentrierte Salzsäure nicht merklich verändert wird.

Kocht man den Farbstoff der Diaminosäure in salzsaurer Lösung mit Cyclohexanon einige Zeit, so wird er ganz wesentlich verändert. Gießt man ihn auf Fließpapier und überstreicht ihn mit Natronlauge, so schlägt er nicht mehr nach Grün um, sondern wird nahezu entfärbt.

Durch Erhitzen der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure mit verdünnten Mineralsäuren wird nach Angabe von Fischesser eine Aminonaphtholdisulfonsäure gebildet, desgleichen läßt sich der Farbstoff der Diaminosäure mit verdünnten Mineralsäuren

leicht zu einem Aminonaphtholsulfonsäurefarbstoff verkochen, der sich durch seine Reaktionen von dem Farbstoff der Diaminosäure deutlich unterscheidet. — Salpetrige Säure führt die Trisulfonsäure in der Kälte in eine Azimidoverbindung über, die mit Soda die schon oben erwähnte Rotfärbung ergibt (Umschlag des Rot mit Salzsäure nach Gelb). Kocht man die Säure längere Zeit (6—8 Stunden) mit Natriumbisulfit, so entsteht der Schwefligsäureester einer 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure, die sich nach dem Sauer-alkalisch-sauer-aufarbeiten durch ihre Farbstoffreaktionen als solche nachweisen läßt.

Um die Ausbeute an der eben beschriebenen Diaminosäure festzustellen, bietet die Titrationsmethode mit Nitrobenzoldiazoniumchlorid ein gutes Mittel. Nach schwachem Ansäuern läßt man die Diazolösung zulaufen. Hierbei hat man nun zu berücksichtigen, daß, falls man nur sauer aufarbeitet, sich in dem Reaktionsprodukt noch der Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure befindet, der in schwach mineralsaurer Lösung mit der Diazolösung sich infolge seiner verminderten Kupplungsfähigkeit nicht zum Azofarbstoff zu vereinigen vermag. Arbeitet man aber in bekannter Weise alkalisch-sauer auf, so wird der Schwefligsäureester in die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure übergeführt, die sich leicht mit Diazoniumsalz kombinieren läßt. Erwähnt sei, daß man, wie zu erwarten, beim Alkalischaufarbeiten starken Geruch nach Ammoniak und beim zweiten Saueraufarbeiten noch reichlich SO_2 wahrnehmen kann, wodurch die Anwesenheit eines Esters bewiesen ist. Es ist also außer Zweifel, daß sich ein großer Teil des Reaktionsproduktes als Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure vorfindet, ein Ergebnis, durch das die auf die Kenntnis der Sulfitreaktionen gestützte ursprüngliche Annahme eine vollkommene Bestätigung findet. Auffallenderweise tritt schon in der Kälte bei Zusatz von Alkali zur sauer aufgearbeiteten Mutterlauge eine Veränderung des gelbbraunen Farbtones der Lösung nach Grün hin ein, während beim darauffolgenden Ansäuern ein Umschlag nach Rotviolettfärbung zu beobachten ist. Diese unerwartete Farbstoffbildung aus einer nur schwach gelbbraun gefärbten Reaktionsflüssigkeit durch bloße Einwirkung von Alkali — Ähnliches erfolgt bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren —

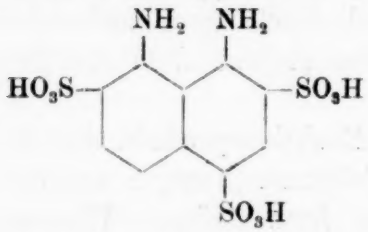
steht ohne Analogie da und soll noch eingehender untersucht werden.

Über die Ergebnisse der Titrationen läßt sich zusammenfassend folgendes berichten: Die freiwillig ausgeschiedene 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure entspricht nur etwa 8,8% des angewandten 1,8-Dinitronaphthalins. Die nur sauer aufgearbeitete Mutterlauge enthält weitere 15,4% an entstandener 1,8-Diaminosäure. Die sauer-alkalisch-sauer aufgearbeitete Mutterlauge entspricht 31,9% des angewandten 1,8-Dinitronaphthalins.

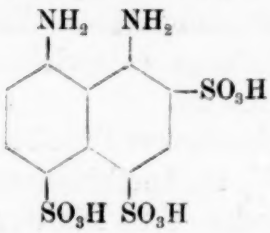
Im ganzen Fischesserschen Reaktionsprodukt sind danach 40,7% an kombinationsfähiger Substanz (bezogen auf das angewandte 1,8-Dinitronaphthalin) festzustellen. Woraus die übrigen 59,3% nicht kombinationsfähiger Substanz bestehen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Vielleicht bilden die oben erwähnten, unter der Einwirkung des Alkalis in grüne bzw. violette Farbstoffe übergehenden Reaktionsprodukte einen erheblichen Teil dieser 59,3%. Aus allem geht wenigstens hervor, daß es nach dem Fischesserschen Patent keineswegs leicht möglich ist, aus 1,8-Dinitronaphthalin eine gute Ausbeute an 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zu erhalten.

Es bleibt nun die Frage zu beantworten, welche Konstitution dem eben beschriebenen und von Fischesser als 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure angesehenen Reaktionsprodukt zukommt. Daß wir es mit einer 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäure zu tun haben, ist aus der Bildungsweise zu schließen. Ob nun mit einer Di- oder Trisulfonsäure, war durch Elementaranalyse (von N und S) zu entscheiden. Es ist hierbei ohne Belang, wenn die Diaminosäure durch Kochsalz verunreinigt sein sollte, da es lediglich darauf ankommt zu berechnen, in welchem Verhältnis der Stickstoff zum Schwefel in der zu untersuchenden Säure steht. Dagegen ist eine Beimengung von Glaubersalz (aus dem Sulfit entstanden) wohl zu beachten. Da sich nun in der nach Fischesser ausgeschiedenen Säure anorganisch gebundener Schwefel nachweisen läßt, so ist dieser in Form von $BaSO_4$ in einer besonderen Analyse zu bestimmen und bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Theoretisch steht der Stickstoff zum Schwefel in der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure im Gewichtsverhältnis 1:3,4; gemäß der quanti-

tativen Bestimmung, nach Abzug des Sulfatschwefels, im Verhältnis 1 : 3,38. — Daraus ergibt sich, daß tatsächlich nur eine Trisulfonsäure in Frage kommt, und zwar sind, da nach der oben erwähnten Regel im vorliegenden Falle der Eintritt von Sulfogruppen in die Metastellung als unwahrscheinlich anzusehen ist, für die Konstitution der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zunächst nur die folgenden beiden Formeln:



I. HO_3S—NH_2 NH_2 —SO_3H SO_3H und NH_2 NH_2 —SO_3H SO_3H SO_3H II.

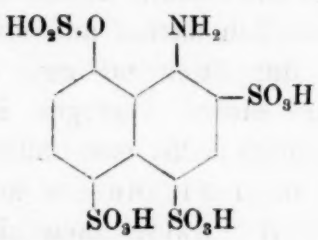


näher in Betracht zu ziehen.

Nach den Erfahrungen bei den Sulfitreaktionen übt aber die Stellung der Sulfogruppen einen bestimmenden Einfluß auf die Bildung von Schwefligsäureestern aus insofern, als die Orthostellung bei α-Derivaten ebenso wie die Metastellung der Esterbildung hinderlich ist, während die Parastellung die Sulfitreaktionen begünstigt. Gelingt es nun, durch längere Einwirkung von Natriumbisulfit die Diaminosäure in den Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure zu verwandeln, so können sich nicht Sulfogruppen gleichzeitig in (2) und (6) oder (7) befinden, da hierdurch die Entstehung einer Schwefligsäureestergruppe in (1) oder (8) verwehrt wird.

Tatsächlich wird aber durch die Einwirkung von Natriumbisulfit aus der fraglichen Diaminosäure der SO_2-Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure gebildet, für den daher nur die Formel:

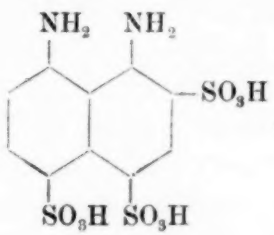
$HO_2S.O$ NH_2 —SO_3H SO_3H SO_3H



in Betracht kommen kann.

Noch einen anderen Anhalt für die Konstitution der Säure gewinnt man durch folgende Überlegung. Wird die eine, bisher gegenüber Bisulfit reaktionsfähige Aminogruppe der Diamino-

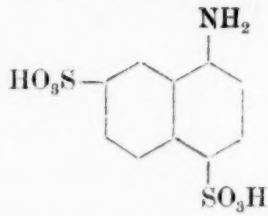
säure durch die Kondensation mit Cyclohexanon bis zu einem gewissen Grade inaktiviert (vgl. S. 316), und befindet sich zur anderen Aminogruppe eine Sulfogruppe in Orthostellung, so könnte trotz längerer Einwirkung von Natriumbisulfit auf die Säure keine Schwefligsäureestergruppe in den Naphthalinkern treten. Auch hier ergibt der praktische Versuch wieder die Bestätigung dafür, daß nur die Formel II in Betracht kommt. Kondensiert man die Diaminosäure mit Cyclohexanon und behandelt das Kondensationsprodukt längere Zeit (etwa 10 Stdn.) mit Natriumbisulfit, so entsteht kein SO_2-Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure. Arbeitet man nämlich eine Probe sauer-alkalisch-sauer auf, so ist es unmöglich, Ammoniak- oder Schwefeldioxydgeruch wahrzunehmen; ferner gelingt es nicht, die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure durch ihre Farbstoffreaktionen festzustellen. Es ist hiermit also eindeutig bewiesen, daß der fraglichen Diaminosäure die Konstitution einer 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure zukommt:



Unter etwas anderen Bedingungen, wie die Firma Fischesser die Diaminosäure, erhielten die Höchster Farbwerke die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Nach ihrem Patent läßt man etwa 8 Mol. Natriumbisulfit, nach Zugabe von Ammoniak, unter gutem Rühren auf 1 Mol 1,8-Dinitronaphthalin bei einer Temperatur von 80—90° C einwirken. Nach dem Saueraufarbeiten bildet sich, nachdem das Reaktionsprodukt der Patentschrift gemäß etwa 12 Stunden auf dem Wasserbade gerührt worden ist, ein Krystallbrei, der aus 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure besteht. Aus der Mutterlauge soll sich eine 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfonsäure durch festes Kochsalz aussalzen lassen. Wie gemäß dem Verfahren des Fischesserschen Patents, so dürfte auch hier ein glatter Reaktionsverlauf wenig wahrscheinlich sein, denn auch hier wird mit einem Überschuß an Sulfit gearbeitet, so daß die Bildung eines Schwefligsäureesters der

Naphtholdisulfonsäure aus der primär entstandenen 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure vorauszusehen und im Zusammenhang damit eine Verminderung der Ausbeute an 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure zu erwarten ist. Das gleichzeitige Verschwinden der einen NO_2-Gruppe aus dem 1,8-Dinitronaphthalin ohne Hinterlassung einer Aminogruppe ist zwar höchst überraschend, hat aber vorläufig noch keine ausreichende Erklärung gefunden.

Die nach dem Höchster Verfahren nur in geringer Menge abgeschiedene 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure



ist in kaltem und heißem Wasser ziemlich leicht löslich, läßt sich aber unschwer wieder aussalzen. — Ihre wäßrige Lösung zeigt blaue Fluorescenz und läßt sich mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid schwach mineralsauer oder acetatisch zu einem roten Farbstoff vereinigen, der, auf Fließpapier aufgegossen, mit konzentrierter Salzsäure nach Violett, mit Natronlauge nach Grün (bräunlicher Rand) umschlägt und durch Ammoniak und Soda keine merklichen Veränderungen erleidet.

In wäßriger Lösung läßt sich die Säure leicht diazotieren, und die hierbei gebildete Diazoverbindung vereinigt sich mit Schäffersalz zu einem blaustichig roten Azofarbstoff, der gegen konzentrierte Salzsäure beständig ist. — Von Cyclohexanon wird die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure, im Unterschied von der 1,8-Diaminotrisulfonsäure, weder in sodaalkalischer noch in salzsaurer Lösung verändert. — Dagegen läßt sie sich leicht mit Natriumbisulfit zu dem SO_2-Ester der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure umkochen, dessen Entstehung sich beim Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten durch den Geruch nach Ammoniak bzw. Schwefeldioxyd sowie ferner durch die Farbstoffreaktionen des nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten acetatisch gebildeten p-Nitranilinazofarbstoffes der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure nachweisen läßt.

Um zu ermitteln, wieviel Prozent des Ausgangsmaterials in kombinationsfähige Substanz umgewandelt sind, titriert man,

wie beim Fischesserschen Versuch, mit einer etwa $^1/_{25}$ n-Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Man findet hierbei in der nur sauer aufgearbeiteten Lösung 6,9% kombinationsfähiger Substanz, nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten ungefähr das Doppelte (13,2%). Das Schicksal der übrigen 86,8% des Ausgangsmaterials war zunächst nicht zu erkennen. Jedenfalls handelt es sich um die Entstehung einer sehr leicht löslichen Verbindung. Zu bemerken ist ferner, daß beim Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten des Reaktionsproduktes der für das Vorhandensein eines Schwefligsäureesters charakteristische Geruch nach SO_2 wahrgenommen wird. Außerdem beobachtet man hierbei die schon bei der Darstellung der Fischesserschen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure (beim Alkalisch-saueraufarbeiten) erwähnte Veränderung des ursprünglich gelbbraunen Farbtones der Lösung nach Grün bzw. Violett hin. Eine Probe der sauer-alkalisch-saueraufgearbeiteten Mutterlauge ließ sich mit Cyclohexanon kondensieren, woraus auf die Anwesenheit von 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäure geschlossen werden kann.

Es blieb noch zu entscheiden: Entspricht die gereinigte Säure nun auch tatsächlich der bekannten 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure, oder handelt es sich etwa um die ihr nahestehende 1,4,6-Naphthylamindisulfonsäure? Diese Frage ließ sich durch unmittelbaren Vergleich der aus Dinitronaphthalin erhaltenen Säure mit der 1,4,7- und der 1,4,6-Naphthylamindisulfonsäure beantworten. Ein merklicher Unterschied zwischen der 1,4,6- und 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure ergibt sich, wenn man ihre wäßrige Lösung schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt. Der 1,4,6-Naphthylamindisulfonsäurefarbstoff schlägt mit konzentrierter Salzsäure nach Blau, der Farbstoff der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure und auch der aus der fraglichen Säure erhältliche wird mit Salzsäure violett. Damit ist eine vorläufige Übereinstimmung mit der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure festgestellt. Die sich aber auch noch auf folgende Art beweisen läßt: Kocht man die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure mit überschüssiger Na-Bisulfitlösung längere Zeit, so entsteht der Schwefligsäureester der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure, der beim Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten zur 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure selbst verseift wird. Diese unterscheidet sich deutlich von der 1,4,6-Naphtholdisulfon-

säure. Kuppelt man nämlich die 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure acetatisch mit Paranitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen roten Farbstoff, der mit konzentrierter Salzsäure nach einem Gelbrot umschlägt, das durch einen violetten Kern ausgezeichnet ist, während der auf gleiche Art gebildete rote Farbstoff der 1,4,6-Naphtholdisulfonsäure bei Zusatz von konzentrierter Salzsäure nach einem Gelb umschlägt, das diesen violetten Kern nicht besitzt. Kocht man nun die fragliche Säure aus 1,8-Dinitronaphthalin etwa 10 Stunden mit Natriumbisulfit, so wird, wie die Farbstoffreaktionen nach dem Sauer-alkalisch-sauerarbeiten beweisen, tatsächlich die Naphthylamindisulfonsäure vollkommen in den Schwefligsäureester der 1,4,7-Naphtholdisulfonsäure übergeführt.

Bei den weiteren vergleichenden Versuchen zur Darstellung von 1,8-Naphthylendiaminsulfonsäuren diente als Ausgangsmaterial das 1,8-Naphthylendiamin, das durch Umkrystallisieren aus 30-prozent. Alkohol gereinigt wurde; dieses wird mit einem schwachen, etwa 2-prozent. Oleum sulfoniert. Zunächst bei 50—60° C, dann bei etwa 85° und schließlich, da die Sulfonierung noch ziemlich unvollkommen ist, bei 95—100°. Gießt man nach etwa 19 Stunden das Reaktionsprodukt unter Rühren in H_2O (genaue Angabe vgl. S. 333), so scheidet sich hauptsächlich die bekannte 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure aus. Von ihr aus gelangt man durch weitere Sulfonierung mit 20-prozent. Oleum (vgl. D.R.P. 72584, Cassella & Co.) zu einer Naphthylendiamindisulfonsäure, die in ihren Eigenschaften zu prüfen und mit der nach Fischesser gewonnenen 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure zu vergleichen war. Die Monosulfonsäre vereinigt sich, in etwas Soda aufgenommen und dann schwach angesäuert, mit diazotiertem p-Nitranilin zu einem violetten, in Wasser schwer löslichen Farbstoff, der von Natronlauge nur wenig, dagegen von Ammoniak mit rotvioletter Farbe leicht gelöst wird. Mit Cyclohexanon wird die Säure in salzsaurer Lösung leicht kondensiert, mit HNO_2 entsteht in der Kälte ein Azimid, das mit Soda die für Peridiaminokörper kennzeichnende Rotfärbung liefert.

Die Konstitution der Disulfonsäure ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt hinsichtlich der Stellung der 2. Sulfogruppe. Mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid vereinigt sie sich in

schwach mineralsaurer wäßriger Lösung zu einem violetten Farbstoff, der sich in Wasser schwer löst, mit Natronlauge nach Grün umschlägt, mit Soda und Ammoniak im Farbton ein wenig blauer wird und mit konzentrierter Salzsäure keine Veränderungen erleidet.

Vergleicht man die nach Fischesser dargestellte 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure mit der eben beschriebenen Naphthylendiaminmono- und -disulfonsäure hinsichtlich ihrer Farbstoffe mittels p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids und beobachtet die durch den Umschlag mit Ammoniak hervorgerufenen Farbtöne, so erkennt man sofort, daß der Trisulfonsäurefarbstoff mit Ammoniak sowohl im Reagenzglas als auch auf Fließpapier am blausten erscheint, während die Di- und Monosulfonsäurefarbstoffe rötere Farbtöne ergeben. Im allgemeinen sind aber die drei Farbstoffe einander sehr ähnlich, und es ist unmöglich, nach dem Verkochen zu den entsprechenden 1,8-Aminonaphtholfarbstoffen einen wesentlichen Unterschied in ihren Reaktionen, abgesehen von ihrer Löslichkeit, festzustellen.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure nach Fischesser durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Angewandt: 20 g 1,8-Dinitronaphthalin
267 g = 208 ccm 30-prozent. Na-Bisulfitlösung.

Man pulvert das 1,8-Dinitronaphthalin so fein wie möglich und läßt hierauf, statt der im Patent vorgeschriebenen 200 g 40-prozent. Bisulfits, 267 g = 208 ccm einer 30-prozent. Natriumbisulfitlösung (8,3 Mol Bisulfit auf 1 Mol 1,8-Dinitronaphthalin) einwirken, indem man am Rückflußkühler kocht, bis das 1,8-Dinitronaphthalin ziemlich gelöst ist, was etwa 17 Stunden in Anspruch nimmt. Das Reaktionsprodukt färbt sich allmählich dunkelgelb und zeigt grüne Fluorescenz. Das ungelöste 1,8-Dinitronaphthalin (0,289 g = 1,45 % des Ausgangsmaterials) wird abfiltriert und das Filtrat zwecks Zerstörung des überschüssigen Bisulfits mit verdünnter Schwefelsäure (Kongo!) gekocht. Es bildet sich nach dem Erkalten eine reichliche Aus-

scheidung von Glaubersalz neben geringen Mengen einer gelblichen, scheinbar organischen Substanz. Man versetzt das Ganze mit Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade, wobei alles in Lösung geht, gibt 250 ccm gesättigter Kochsalzlösung, ferner unter Rühren 100 ccm konzentrierte Salzsäure und schließlich 50 g festes Kochsalz hinzu und dampft die Lösung ein wenig ein. Beim Erkalten bildet sich alsdann eine grünlichgraue Ausscheidung, die, wie aus dem Konstitutionsbeweis (vgl. theor. Teil) hervorgeht, der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure entspricht. Die ausgesalzene Säure wird abgenutscht, mit etwa 60—70 ccm eines Gemisches aus gesättigter Kochsalzlösung und konzentrierter Salzsäure (10 : 1) ausgewaschen und alsdann getrocknet.

Die Ergebnisse der Titrationen.

Die Titrationen dienten zur Ermittlung des Gehaltes an kombinationsfähiger Substanz, sowohl in der ausgeschiedenen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure als auch in der dazugehörigen Mutterlauge. (Näheres über die Ausführung dieser maßanalytischen Bestimmungen vgl. bei Möhlau-Bucherer, „Farbenchem. Praktikum“.)

Die angewandten 20 g 1,8-Dinitronaphthalin entsprechen 0,0917 Mol = 92 ccm n-Lösung. Die abgeschiedene 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure wird in etwas Soda gelöst und auf 250 ccm H_2O aufgefüllt. Zur Titration säuert man, nachdem eine bestimmte Menge (20 ccm) abgemessen ist, diese schwach mit etwas verdünnter H_2SO_4 an und kuppelt mit einer n/25-Diazolösung.

a) Angewandt: 20 ccm der Diaminosäurelösung.
Verbraucht: 16 ccm n/25-Diazolösung = 0,64 ccm n-Lösung.

Für die ganze Lösung (250 ccm) werden verbraucht:

$12{,}5 \times 0{,}64 = 8$ ccm n-Lösung des Diazoniumsalzes.

Dies entspricht einer Ausbeute an Diaminosäure von

$$\frac{800}{92} = 8{,}8\,\%$$ (kombinationsfähige Substanz).

Zu bemerken ist, daß bei allen Titrationen mit der Anzahl der verbrauchten ccm Diazolösung nur die durchschnittlichen Werte angegeben sind.

Die Mutterlauge, die bereits sauer aufgearbeitet ist, wird auf 500 ccm H_2O aufgefüllt. Man kuppelt schwach mineralsauer mit einer 25/n-Diazolösung.

b) Angewandt: 20 ccm der sauer aufgearbeiteten Mutterlauge.
Verbraucht: 14 ccm n/25-Diazolösung = 0,56 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: 25 × 0,56 = 14 ccm n-Lösung,
in Prozenten: $\frac{1400}{92} = 15{,}4\ \%$.

Arbeitet man die Mutterlauge alkalisch-sauer auf, so wird der in mineralsaurer Reaktion kombinationsunfähige SO_2-Ester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure zur 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure verseift. Somit muß sich nunmehr bei der Titration ein größerer Gehalt an kombinationsfähiger Substanz ergeben, als er in der nur sauer aufgearbeiteten Mutterlauge zu finden ist, was auch den Tatsachen entspricht.

c) Angewandt: 20 ccm der sauer-alk.-sauer aufg. Mutterlauge.
Verbraucht: 29 ccm n/25-Diazolösung = 1,16 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: 25 × 1,16 = 29 ccm n-Lösung,
in Prozenten: $\frac{2900}{92} = 31{,}9\ \%$.

Die Berechnung des Verhältnisses von N:S in der Fischesserschen Diaminosäure.

a) Stickstoffbestimmung:
gegebene Substanz (Diaminosäure) = 0,3058 g
gefundene Menge Stickstoff = 0,01082 g.

Prozentgehalt an Stickstoff in der Säure: $\frac{10820}{3058} = 3{,}54\ \%$.

b) Schwefelbestimmung:
gegebene Substanz (Diaminosäure) = 0,2526 g
gefundene Menge Schwefel = 0,0365 g
(berechnet aus der gef. Menge $BaSO_4$ = 0,2655 g)

Prozentgehalt an Schwefel: $\frac{36500}{2526} = 14{,}45\ \%$.

Bei der eben angeführten Schwefelbestimmung ist der Schwefelgehalt des der Diaminosäure beigemengten Glaubersalzes mit eingeschlossen. Um nun festzustellen, wieviel Glaubersalz sich in der Diaminosäure befindet, löst man eine abgewogene Menge der Na_2SO_4-haltigen Diaminosäure in H_2O

und versetzt die heiße salzsaure Lösung mit Chlorbarium. Die Ausscheidung von $BaSO_4$ filtriert man ab, trocknet, glüht und wägt.

Angewandt: 3,344 g Diaminosäure.
Ausgeschiedenes $BaSO_4$ = 0,63 g.

Demnach beträgt der Schwefelgehalt der Diaminosäure aus dem beigemengten Glaubersalz **2,59** %. Also ist in der reinen Diaminosäure 14,45
−2,59
= 11,86 % Schwefel enthalten, und der Schwefel steht zum Stickstoff in der untersuchten Säure im Gewichtsverhältnis: **3,38 : 1.** Theoretisch beträgt dieses Verhältnis für die 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure 3,4 : 1.

Umkochung der 1,8-Diaminosäure mit Natriumbisulfit.

Um aus der 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure den Schwefligsäureester der entsprechenden 1,8,2,4,5-Aminonaphtholtrisulfonsäure darzustellen, versetzt man etwa 1 g der 1,8-Diaminosäure mit 10 ccm 30-prozent. Natriumbisulfit und erhitzt die Lösung in einem kleinen Erlenmeyerkolben etwa 14 Stunden am Luftkühler. In einer sauer aufgearbeiteten Probe läßt sich dann die Diaminosäure nicht mehr nachweisen. Arbeitet man dagegen eine andere Probe sauer-alkalisch-sauer auf, so erkennt man hierbei den für die Bildung eines SO_2-Esters charakteristischen NH_3- und SO_2-Geruch und kann nach dem Aufarbeiten die Farbstoffreaktionen der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure (Umschlag mit Ammoniak, Soda und Natronlauge nach Blau, das mit Salzsäure rot wird) einwandfrei feststellen.

Versuch der Umkochung des Kondensationsproduktes aus Cyclohexanon und Diaminosäure mit Na-Bisulfit.

In einem kleinen Erlenmeyerkolben kocht man 1 g Diaminosäure mit Cyclohexanon in salzsaurer Lösung so lange, bis sich die Veränderung der Diaminosäure durch das Keton an der Entfärbung des p-Nitranilinfarbstoffes mit Natronlauge zu erkennen gibt. Dann kocht man das Kondensationsprodukt weiter mit 10 ccm einer 30-prozent. Natriumbisulfitlösung und entnimmt ihr von Zeit zu Zeit Proben, die man sauer-alkalisch-

sauer aufarbeitet. Auch nach 10-stündigem Erhitzen hat sich das Kondensationsprodukt aus 1,8-Diaminosäure und Cyclohexanon durch das Bisulfit nicht umkochen lassen, denn nach dem Sauer-alkalisch-saueraufarbeiten läßt sich nicht die 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure nachweisen, sondern man erhält die gleichen Farbstoffreaktionen beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wie vorher. Außerdem ist beim Alkalisch-saueraufarbeiten weder der Ammoniak- noch Schwefeldioxydgeruch wahrzunehmen. Die Bedeutung dieses Versuches wurde bereits im theoretischen Teil erläutert.

Das Höchster Patent (D.R.P. 215338).

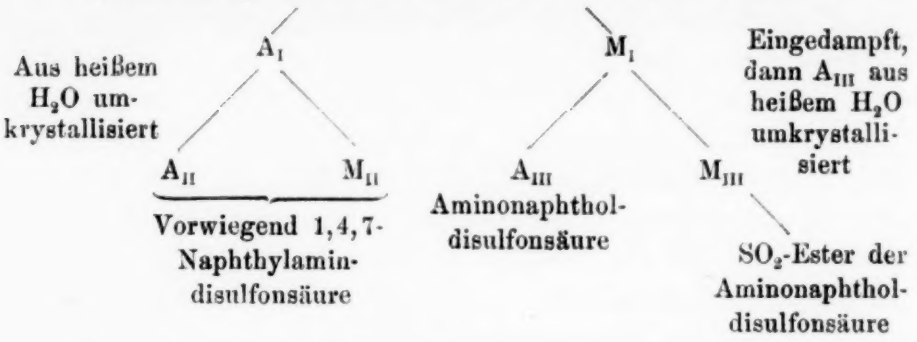
Darstellung von 1,4,7-Naphthylamin-disulfonsäure durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Ammoniak auf 1,8-Dinitronaphthalin.

Angewandt: 16 g 1,8-Dinitronaphthalin,
30 g 25-prozent. Ammoniak,
132 ccm 33 prozent. Na-Bisulfit.

Entsprechend der Patentschrift werden 16 g 1,8-Dinitronaphthalin möglichst fein gepulvert und mit 132 ccm 33-prozent. Natriumbisulfitlösung (= 150 g 40-prozent.) und 30 g 25-prozent. Ammoniak versetzt. Das Ganze wird bei etwa 90° auf dem Wasserbade erwärmt und durch eine Turbine ungefähr 16 bis 17 Stunden kräftig gerührt. Dann filtriert man das ungelöste 1,8-Dinitronaphthalin (= 0,25 g) ab, versetzt die bräunlichgelb gefärbte Lösung mit 60 g konzentrierter Salzsäure unter abermaligem Rühren und beobachtet nach einiger Zeit eine gelblichweiße Ausscheidung A_I, die durch Absaugen von der Mutterlauge M_I getrennt und so lange mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen wird, bis man letztere nahezu farblos durchlaufen sieht.

Aus der Mutterlauge M_I entsteht durch Eindampfen auf dem Wasserbade eine braungelbe Substanz A_{III}, die, wie aus den Farbstoffreaktionen folgt, 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure enthält. Man krystallisiert diese Säure aus heißem Wasser um und untersucht die Ausscheidung und Mutterlauge. Das nachstehende Schema verdeutlicht die Entstehung der in diesem Versuche festgestellten Verbindungen.

1,8-Dinitronaphthalin nach dem Höchster Patent behandelt:



Die nach den Angaben des Patentes gewonnene und mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschene 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure diente noch zu folgenden Untersuchungen. Man löst sie zwecks Reinigung in möglichst wenig heißem Wasser und trennt nach dem Erkalten die entstandene Ausscheidung A_{II} von der zugehörigen Mutterlauge M_{II}. Man löst A_{II} in H_2O und kuppelt die wäßrige Lösung acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, wovon man zunächst nur einen Tropfen unter gleichzeitigem Schütteln hinzufügt.

Man erhält hierbei einen roten Farbstoff, der, auf Fließpapier aufgegossen, mit Ammoniak nach einem intensiven Blau umschlägt, das mit Salzsäure zwiebelrot wird. Gibt man zu der zu untersuchenden Lösung einen weiteren Tropfen Diazolösung in der gleichen Weise, so wird der Umschlag mit Ammoniak schon bedeutend schwächer. Tropft man mehr und mehr p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid hinzu, so verschwindet das Blau bei Zugabe von Ammoniak zum Farbstoff fast ganz, und die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure ist eindeutig nachweisbar. Nach diesem sogen. „Vorkuppeln“ ist es unzweifelhaft, daß sich in der nach Höchst gewonnenen Säure A_{II} noch ein geringer Teil Aminonaphtholdisulfonsäure befindet. Die von der Mutterlauge M_{II} getrennte Ausscheidung A_{II} wird nun nochmals mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, wobei die Reste an Aminonaphtholsulfonsäure in Lösung gehen. Man kann daher im Waschwasser, wenn auch nur in geringen Mengen, Aminonaphtholsulfonsäure feststellen. Die zurückbleibende gereinigte 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure wird getrocknet und an einer späteren Stelle genauer bestimmt. Die Mutterlauge M_{II} wird ebenfalls vorsichtig acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazonium-

chlorid gekuppelt, wobei man zunächst einen roten Farbstoff erhält, der den Eindruck der Anwesenheit von Aminonaphtholsulfonsäure erweckt, bei weiterer Zugabe von Diazolösung aber dem Farbstoff der 1,4,7-Naphthylaminsulfonsäure entspricht. Anders verläuft das Vorkuppeln, wenn man es, statt bei acetatischer, bei schwach mineralsaurer Reaktion der Mutterlauge ausführt. Bei Zugabe des ersten Tropfens Diazolösung entsteht ein violetter Farbstoff, der mit Natronlauge nach Grün, mit Soda und Ammoniak nach Graublau umschlägt, und der mit konzentrierter Salzsäure keine wesentlichen Veränderungen erleidet, also durchaus dem Naphthylendiaminsulfonsäurefarbstoff entspricht. Bei weiterer vorsichtiger Zugabe von Diazolösung beobachtet man das Auftreten des Farbstoffes der Aminonaphtholsulfonsäure, und schließlich kuppelt die 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure. Es gelingt somit durch die eben beschriebene Methode, das sogen. „Vorkuppeln", in der nach Höchst dargestellten Säure außer der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure als Nebenprodukte die 1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure und die 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure bzw. den entsprechenden Ester festzustellen. Die in der Patentschrift erwähnte, übrigens nicht kuppelnde 1,2,4,7-Naphthylamintrisulfonsäure war nicht besonders festzustellen.

Die Ergebnisse der Titrationen.

Da nur sehr wenig 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure entstanden ist, lohnt es nicht, diese für sich zu bestimmen. Man titriert daher das ungetrennte Reaktionsprodukt und füllt zu dem Zweck die bereits sauer aufgearbeitete Lösung mit Wasser auf 500 ccm auf.

Die angewandten 16 g Dinitronaphthalin entsprechen 0,073 Mol = 73 ccm n-Lösung.

a) Angewandt: 40 ccm der sauer aufgearbeiteten Lösung.
Verbraucht: 10 ccm der n/25-Diazolösung = 0,4 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz: 12,5 × 0,4 = 5 ccm n-Lösung (in der ganzen Lösung).

In Prozenten ausgedrückt: $\frac{500}{73} = 6{,}9\ \%$.

b) Angewandt: 40 ccm der sauer-alkalisch-sauer aufg. Lösung.
Verbraucht: 19 ccm der n/25-Diazolösung = 0,76 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:
$12{,}5 \times 0{,}76 = 9{,}5$ ccm n-Lösung.

In Prozenten ausgedrückt: $\frac{950}{73} = \mathbf{13{,}2}\ \%$.

Umkochung der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure (Höchst) mit Na-Bisulfit.

Ungefähr 1 g gereinigte 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure wird zwecks Umkochung, d. h. zur Darstellung des SO_2-Esters der 1,4-7-Naphtholdisulfonsäure, etwa 10 Stunden am Luftkühler mit einer 30-prozent. Na-Bisulfitlösung (10 ccm) erhitzt. Kuppelt man dann eine sauer aufgearbeitete Probe des Reaktionsproduktes acetatisch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so entsteht ein auf Fließpapier rot erscheinender Farbstoff der von dem 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäurefarbstoff verschieden ist, da er mit Soda in ein Blauviolett übergeht, das sich beim Betupfen mit konzentrierter Salzsäure in ein Gelb mit violettem Kern verwandelt. Vereinigt man eine andere sauer aufgearbeitete Probe statt in acetatischer, in mineralsaurer Lösung mit dem Diazoniumsalz, so erkennt man an der verhältnismäßig sehr schwachen Farbstoffbildung, daß nur noch sehr wenig 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure vorhanden ist. Arbeitet man eine dritte Probe sauer-alkalisch-sauer auf, so bemerkt man zunächst den für die voraufgegangene Veresterung charakteristischen NH_3- und SO_2-Geruch und erhält dann beim Kuppeln mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in acetatischer Lösung einen roten Farbstoff, der mit konzentrierter Salzsäure nach Gelb (mit violettem Kern) umschlägt und somit die Eigenschaften des 1,4,7-Naphtholdisulfonsäurefarbstoffes aufweist, neben dem die Spuren des 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäurefarbstoffes verschwinden.

Die Sulfonierungsversuche.

Die Darstellung von 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure.

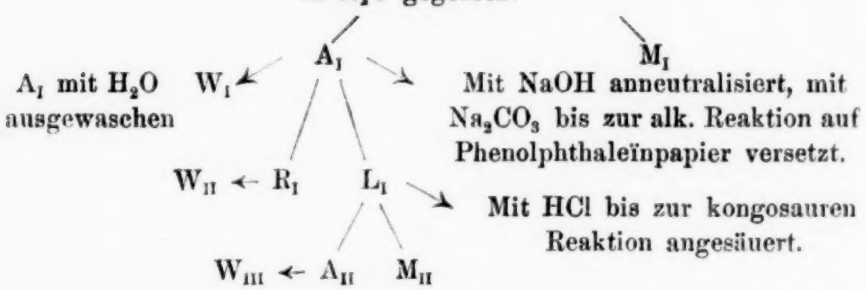
Angewandt: 20 g gereinigtes 1,8-Naphthylendiamin,
220 g 2-prozent. Oleum.

Man trägt in die Mischung aus 120 g Gewichtsteilen 20-prozent. Oleums und 100 Gewichtsteilen 95,6-prozent. Schwefel-

säure (= 220 g 2-prozent. Oleum) 20 g, durch Umkrystallisation aus 30-prozent. Alkohol gereinigtes 1,8-Naphthylendiamin ein. Zunächst erwärmte man das Ganze, um den Gang der Sulfonierung zu beobachten, nur auf eine Temperatur zwischen 50—60° C und entnahm von Zeit zu Zeit eine Probe. Fügt man zu der wäßrigen Lösung einer solchen etwas Natronlauge hinzu, so scheidet sich die freie Naphthylendiaminbase aus, die zuvor in Form ihres Sulfates in H_2O gelöst war. Die ausgeschiedene Base wird abfiltriert, das Filtrat mit etwas HCl versetzt und schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Hierbei entsteht ein violetter, in H_2O schwer löslicher Farbstoff, der bei Zugabe von Natronlauge nach Grün umschlägt. Benzol nimmt den Farbstoff ziemlich vollständig mit blauroter Farbe auf, woraus hervorgeht, daß das 1,8-Naphthylendiamin bei Temperaturen von 50—60° C noch nicht in die Monosulfonsäure verwandelt wird. Man erwärmte daher das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade (etwa 6 Stunden) weiter auf 85°, und da auch diese Temperatur zur Bildung der 1,8,4-Naphthylendiaminsulfonsäure sich nicht als ausreichend erwies, schließlich auf 95° C (etwa 5 Stunden lang). Untersucht man jetzt eine Probe des Reaktionsproduktes, so beobachtet man beim Zusatz von H_2O eine krystalline Ausscheidung. Gibt man etwas Natronlauge hinzu, so löst sie sich hierin, dafür fällt aber das 1,8-Naphthylendiamin, allerdings in nur geringem Maße, aus. Filtriert man nun das Diamin ab und säuert das Filtrat mit konzentrierter HCl an, so treten wieder die oben erwähnten Krystalle auf. Löst man sie in wenig Soda und kuppelt die Lösung schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen in H_2O schwer löslichen Farbstoff, der von Natronlauge nur wenig, dagegen von Ammoniak sehr leicht gelöst wird. Er läßt sich mit verdünnten Mineralsäuren zum Farbstoff einer 1,8-Aminonaphtholsulfonsäure verkochen, woraus auf die Anwesenheit von 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure geschlossen werden kann. Nach weiterem, etwa 3-stündigem Erhitzen der Lösung bei 95—100° C ist die Reaktion als beendet anzusehen. Man gießt nun das Reaktionsprodukt unter gleichzeitigem Rühren in 500 ccm kaltes Wasser. Hierbei scheidet sich hauptsächlich die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure

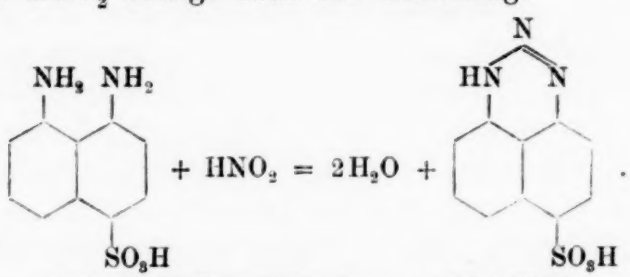
aus (A_I). A_I wird durch Absaugen von der dazugehörigen Mutterlauge M_I getrennt. Die graue Ausscheidung A_I wird mit H_2O gut ausgewaschen. Das Waschwasser (W_I) sowie die Mutterlauge M_I enthalten, wie aus der Probe mit Benzol zu schließen ist, nur wenig 1,8-Naphthylendiamin. Die mit Wasser ausgewaschene Monosulfonsäure A_I wird mit Natronlauge anneutralisiert und dann mit Soda bis zur alkalischen Reaktion auf Phenolphthaleïnpapier versetzt. Man filtriert von dem hierbei gebildeten Rückstand R_I (1,8-Naphthylendiamin und Verunreinigungen) ab, wäscht denselben mit H_2O aus (W_{II}) und säuert das Filtrat L_I mit konzentrierter HCl bis zur kongosauren Reaktion an, wobei sich die 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure abscheidet (A_{II}). A_{II} wird durch Absaugen von der dazugehörigen Mutterlauge M_{II} getrennt und mit Wasser gut ausgewaschen (W_{III}). In A_{II} ist 1,8-Naphthylendiamin nur in winzigen Spuren nachzuweisen.

Zur Veranschaulichung der Aufarbeitung der 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure dient das nachstehende Schema:



Die Ergebnisse der Titrationen.

Die Titrationen werden mit n/5-Na-Nitritlösung ausgeführt. Die Umsetzung zwischen 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure und HNO_2 erfolgt nach der Gleichung:



Auf 1 Mol Monosulfonsäure = 1 Mol Nitrit.

Auf analoge Art verläuft die Reaktion zwischen 1,8-Naphthylendiamin und HNO_2. Als Indicator für die Tüpfelprobe dient JK-Stärkepapier. Sobald die Blaufärbung auftritt, ist die Titration beendet. Die für die Titrationen abgemessenen Lösungen müssen schwach mineralsaure Reaktion zeigen. Das Ausgangsmaterial (20 g 1,8-Naphthylendiamin) entspricht **127 ccm** n-Lösung, falls man von der Annahme ausgeht, daß das gereinigte 1,8-Naphthylendiamin 100-prozentig ist.

a) W_I auf 250 ccm H_2O aufgefüllt:
Angewandt: 20 ccm W_I.
Verbraucht: 2 ccm n/5-Nitritlösung = 0,4 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:
12,5 × 0,4 ccm = 5 ccm n-Lösung.
In Prozenten ausgedrückt: **3,9** % komb. Substanz.

b) W_{II} ist auf 150 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 20 ccm W_{II}.
Verbraucht: 0,9 ccm n/5-Nitritlösung = 0,18 ccm n-Lösung.

Kombinationsfähige Substanz in der ganzen Lösung:
7,5 × 0,18 = 1,3 ccm n-Lösung = **1,06** %.

c) W_{III} ist auf 500 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 20 ccm W_{III}.
Verbraucht: 0,2 ccm n/5-Nitritlösung = 0,04 ccm n-Lösung.

Die 500 ccm W_{III} enthalten 25 × 0,04 = 1 ccm n-Lösung.
In Prozenten ausgedrückt: 100 : 127 = **0,79** % komb. Substanz.

d) M_I ist auf 600 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 20 ccm M_I.
Verbraucht: 1,5 ccm n/5-Nitritlösung = 0,3 ccm n-Lösung.

In den 600 ccm M_I sind kombinationsfähig:
30 × 0,3 ccm = 9 ccm n-Lösung oder **7,1** %.

e) M_{II} ist auf 500 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 20 ccm M_{II}.
Verbraucht: 0,9 ccm n/5-Nitritlösung = 0,18 ccm n-Lösung.

In den 500 ccm M_{II} sind enthalten:
27,5 × 0,18 = 5 ccm n-Lösung oder **4** % komb. Substanz.

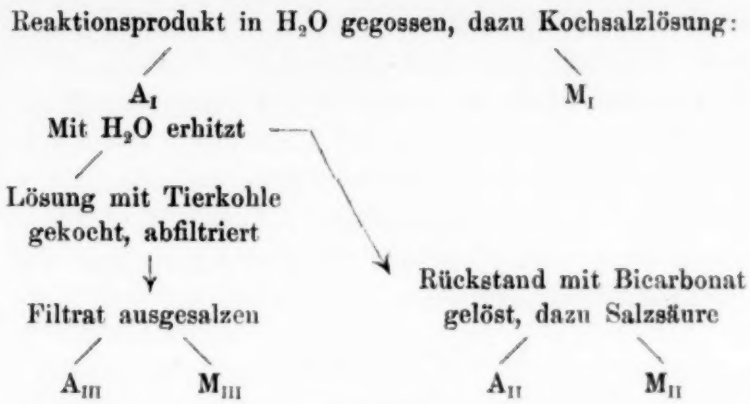
In den Waschwässern und Mutterlaugen befinden sich also insgesamt **16,85** % kombinationsfähige Substanz.

Darstellung von 1,8,4,5-Naphthylendiamindisulfonsäure.

Angewandt: 5 g gereinigte 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure, 25 g 20-prozent. Oleum.

In die Lösung von 25 g 20-prozent. Oleums trägt man 5 g feingepulverte gereinigte und getrocknete 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure ein und erwärmt dann das Ganze auf dem Wasserbade. Entnimmt man nach etwa 6 Stunden der Flüssigkeit eine kleine Probe und gießt sie in H_2O, so löst sie sich vollständig mit gelber Farbe. Kuppelt man dann die wäßrige Lösung schwach mineralsauer mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen violetten Farbstoff, der mit NaOH nach Grün, mit Soda und Ammoniak nach Graublau umschlägt und durch konzentrierte Salzsäure keine wesentlichen Veränderungen erleidet. Nachdem man sich von der Umwandlung der wasserunlöslichen 1,8,4-Naphthylendiaminmono- in die wasserlösliche Naphthylendiamindisulfonsäure überzeugt hat, gießt man das ganze Reaktionsprodukt in wenig Wasser und gibt etwas gesättigte Kochsalzlösung hinzu. Hierbei scheidet sich die Disulfonsäure mit grauer Farbe krystallin aus. Man saugt die Säure ab und wäscht sie mit salzsäurehaltiger gesättigter Kochsalzlösung (10 ccm ges. Kochsalzlösung + 1 ccm konz. HCl) aus. Dann löst man die Säure in etwa 50 ccm H_2O und erkennt hierin eine geringe Menge ungelöster Substanz. Man erhitzt die Flüssigkeit und filtriert das Ganze durch ein Faltenfilter. Durch Lösen des Rückstandes in Bicarbonat und darauf folgendes Ansäuern erhält man die für die Monosulfonsäure kennzeichnenden Krystallnädelchen. Das Filtrat des Rückstandes R wird zwecks Entfärbung mit Tierkohle erhitzt und, nachdem die Tierkohle abgenutscht ist, mit möglichst wenig festem Kochsalz ausgesalzen. Die Säure, die in ihren Eigenschaften durchaus an die 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure nach Fischesser erinnert, wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit einer Mischung aus 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 1 ccm konzentrierter Salzsäure ausgewaschen.

Die Aufarbeitung der 1,8,4,5(?)-Naphthylendiamindisulfonsäure erfolgt nach folgendem Schema:



A_{III} wird in heißem H_2O aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich die Disulfonsäure aus, die man von der Mutterlauge M_{IV} durch Filtration trennt. Mutterlauge und abgeschiedene Disulfonsäure erweisen sich in ihren Farbstoffreaktionen als identisch.

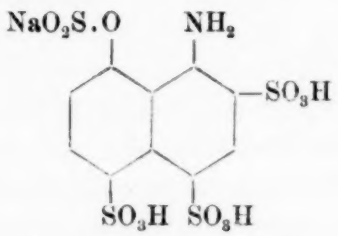
Zusammenfassung.

Die ursprüngliche Annahme über den Reaktionsverlauf zwischen 1,8-Dinitronaphthalin und Sulfiten, wonach die Sulfite hier wie auch in anderen Fällen sekundär auf die in primärer Reaktion entstehenden Diamino- und Aminoverbindungen unter SO_2-Esterbildung einwirken, hat sich als zutreffend erwiesen. Es wird durch diese bisher nicht erkannte Bildung der leicht löslichen und daher schwer zu isolierenden Schwefligsäureester, die sich außerdem, infolge geringer Kupplungsfähigkeit gegenüber Diazoniumverbindungen, der Titration entziehen, eine gewisse Zersplitterung der Reaktion hervorgerufen. Hierdurch finden auch die schlechten Ausbeuten an den bisher in der Literatur angeführten Hauptprodukten ihre Erklärung. Darüber hinaus ist allerdins noch festzustellen, daß ein sehr erheblicher Teil des Ausgangsmaterials weder durch Nitrit, noch durch Diazoniumverbindungen nachzuweisen ist, was zu der Vermutung berechtigt, daß der Ersatz der Nitrogruppen durch Wasserstoff, statt durch Amino- bzw. SO_2-Estergruppen, in weit höherem Maße stattfindet, als aus dem Höchster Patent bereits ersichtlich war.

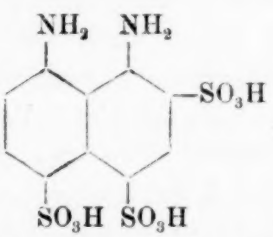
Über die einzelnen Versuche läßt sich kurz folgendes sagen:

I. Die Untersuchungen über das Patent Nr. 79577 der Firma A. Fischesser & Co. in Lutterbach beweisen, daß die

Reaktion hierbei keineswegs so glatt unter alleiniger oder vorwiegender Bildung der 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure verläuft, wie dies nach den Angaben der Patentschrift erwartet werden könnte; sondern durch die Einwirkung des noch nicht in Reaktion getretenen Natriumbisulfites auf die aus 1,8-Dinitronaphthalin primär entstandene 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure wird zum Teil der Schwefligsäureester der 1,8-Aminonaphtholtrisulfonsäure:



gebildet, so daß die Ausbeute an 1,8-Naphthylendiamintrisulfonsäure selbst verhältnismäßig gering ist, wie auch aus den maßanalytischen Bestimmungen hervorgeht, nach denen im ganzen Reaktionsprodukt an kombinationsfähiger Substanz (bezogen auf das angewandte 1,8-Dinitronaphthalin) nur 40,7 % festzustellen sind. Sehr bemerkenswert ist die Veränderung des Farbtones nach Grün hin, die die gelbbraun gefärbte Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von Alkali schon in der Kälte erleidet, während beim darauffolgenden Ansäuern die grüne Farbe nach Violett umschlägt. Ferner ergibt sich als Konstitution der Fischesserschen Säure die einer 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure:



II. Auch der Versuch nach Höchst (Einwirkung von Natriumbisulfit auf 1,8-Dinitronaphthalin in Gegenwart von Ammoniak) verläuft, aus ähnlichen Gründen wie bei I, unter teilweiser Bildung des SO_2-Esters der 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure, so daß die Ausbeute an 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure nur sehr gering ist. Im ganzen Reaktionsprodukt

können nur 13,2% kombinationsfähige Substanz festgestellt werden. Durch Vorkuppeln unter geeigneten Bedingungen ist es möglich, in der ausgeschiedenen Säure neben der 1,4,7-Naphthylamindisulfonsäure die 1,8-Naphthylendiamin- und die 1,8-Aminonaphtholdisulfonsäure nachzuweisen.

III. Die durch die Sulfonierung von 1,8-Naphthylendiamin gewonnene 1,8,4-Naphthylendiaminmonosulfonsäure und die hieraus durch weitere Sulfonierung dargestellte 1,8-Naphthylendiamindisulfonsäure gleichen ihren Farbstoffreaktionen nach weitgehend der Fischesserschen 1,8,2,4,5-Naphthylendiamintrisulfonsäure, unterscheiden sich jedoch wesentlich von ihr durch die Fähigkeit, Disazofarbstoffe zu bilden, wozu die Trisulfonsäure, in Übereinstimmung mit der ihr von uns zugeschriebenen Konstitution, nicht imstande ist.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Aminogruppen enthaltende Triphenylpyryliumsalze.

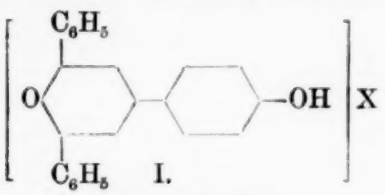
(Über Pyryliumverbindungen. XVI.)

Von

W. Dilthey und **C. Berres.**

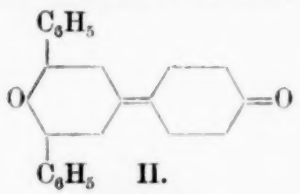
(Eingegangen am 22. Oktober 1925.)

In der XV.[1]) Mitteilung konnten Triphenylpyryliumsalze beschrieben werden, welche eine Aminogruppe in m-Stellung eines Phenylkerns enthalten. Es wurde gezeigt, daß sich derartige Salze in Farbe und Verhalten von den nicht substituierten Vertretern kaum unterscheiden, daß aber die in m-Stellung befindliche Aminogruppe also keinerlei auxochrome Wirkung hat. Nunmehr haben wir uns der Einführung einer p-ständigen Aminogruppe zugewandt und entsprechend den Erfahrungen, die bei den p-Oxyphenylpyryliumsalzen I vorliegen, echte Farbsalze III erhalten, die nach Säureverlust die den Violonen II analogen Violonimine IV erwarten ließen.



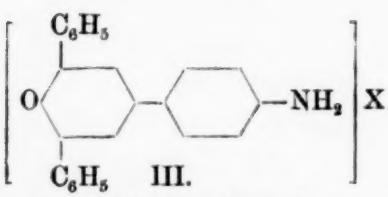
I.

4-p-Violoniumsalz



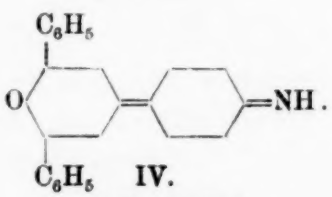
II.

4-p-Violon



III.

4-p-Violonimoniumsalz

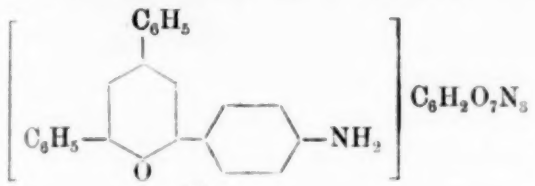


IV.

4-p-Violonimin

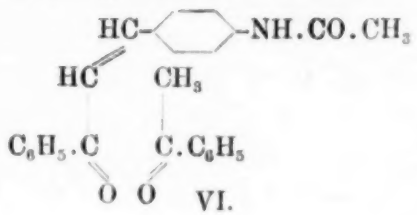
[1] Dies. Journ. [2] **111**, 153 (1925).

Daß derartige Violonimoniumsalze existenzfähig seien, wurde bereits in der VIII. Mitteilung[1]) durch Darstellung des 2-p-Violoniminpikrats V eines Isomeren von III in der α-Reihe gezeigt, welches tief schwarzblaue, kupferglänzende Warzen

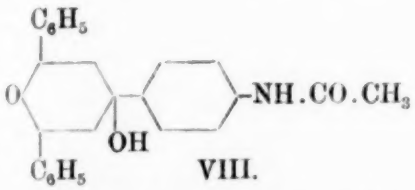


V.

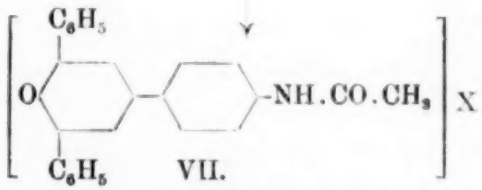
2-p-Violoniminpikrat



VI.



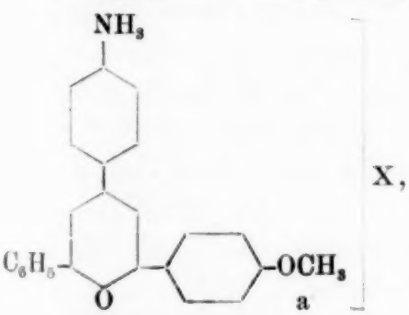
VIII.



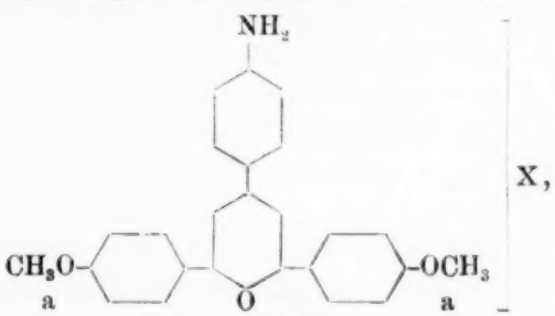
VII.

bildet, sich also in jeder Beziehung wie ein Farbsalz verhält. In dieser Arbeit wird es sich hauptsächlich um die Salze des 4-p-Violonimins IV handeln.

Zur Darstellung derartiger Salze gingen wir vom p-Aminobenzalacetophenon bzw. seiner Acetylverbindung aus, die wir entsprechend VI mit Acetophenon kondensierten. Als Kondensationsmittel wählten wir wasserfreies Zinkchlorid in Acetanhydridlösung. Aus dem Salz VII erhielten wir mit schwachen Alkalien unschwer die acetylierte Pseudobase VIII, mit konzentrierten Säuren das entacetylierte Violoniminiumsalz III. Bei Anwendung von Aminomethoxychalkon in Kombination mit Acetophenon oder p-Methoxyacetophenon ergaben sich Salze



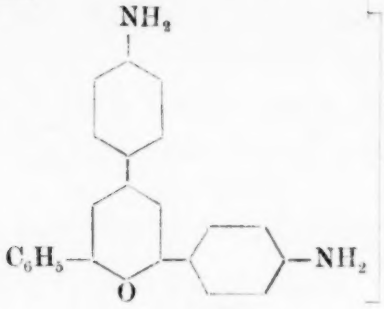
IX. (a = OH)



X. (a = OH)

[1]) Dies. Journ. [2] 101, 178 (1920).

nach IX und X und bei Kombination mit p-Aminoacetophenon das Diaminsalz XI.



X.

XI.

Alle erhaltenen Violoniminsalze sind nun echte Farbsalze. Ihre p-ständige Aminogruppe wirkt als Auxochrom, vertieft also die Farbe gegenüber den nicht substituierten Pyryliumsalzen erheblich und bewirkt Affinität zur Faser.

Sie gleichen hierin vollkommen den Violoniumsalzen mit OH-Gruppen an Stelle von NH_2.

Auch hier sind die einsäurigen Salze als eigentliche Farbsalze beständig, tief farbig und in Lösung ohne Fluorescenz, während die mehrsäurigen Salze stets heller farbig sind und leicht in die einsäurigen Salze übergehen. In konzentrierter Schwefelsäure hingegen, in welcher wir die Bildung höchstsaurer Salze anzunehmen haben, zeigt sich unter Ausschaltung der Aminogruppenwirkung die Fluorescenz des unsubstituierten Pyryliums. Die Verbindungen III und XI lösen sich z. B. in konzentrierter Schwefelsäure gelb mit stark blaugrüner Fluorescenz; sind OCH_3- oder OH-Gruppen zugegen, wie in IX und X, so wird die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure durch diese nach orange, die Fluorescenz nach gelbgrün (schwach) verschoben, also ganz entsprechend den Salzen, die überhaupt keine Aminogruppe enthalten. Die einsäurigen Salze der Violonimine zeichnen sich ferner durch eine deutlich ins Auge fallende violette Ablauffarbe in alkoholisch-wäßriger Lösung aus. Mit Einführung von OCH_3- bzw. OH-Gruppen wird diese Ablauffarbe zunehmend schwächer, also in ähnlichem Sinne beeinflußt, wie die Fluorescenzfarbe.

Während aber die Violoniumsalze I mit schwachen Alkalien ungemein leicht die Säure abgeben unter Bildung tieffarbiger Anhydrobasen = Violone II, bedarf es bei den entsprechenden

Aminoderivaten III stärkerer Alkalien, um das Violonimin aus dem Salz in Freiheit zu setzen. Nun war die Herstellung von Violonen bisher ohne größere Schwierigkeiten durchführbar, ein Violonimin konnten wir jedoch bisher nicht in reiner, monomolekularer Form herstellen. Bei diesen Versuchen stießen wir auf amorphe, oft gar nicht mehr lösliche orangegelbe Produkte, die sich mit Säuren nur unvollkommen oder auch gar nicht mehr in die Salze zurückverwandeln ließen. Sie erinnerten uns in ihrem Verhalten an die Fuchsonimine, bei welchen unter anderen auch Baeyer und Villiger[1]) auf starke Polymerisationsneigung stießen.

Pyryliumsalze, die sowohl NH_2- als auch OH-Gruppen in p-Stellung von Phenylkernen haben, unterscheiden sich in der Farbe nur unwesentlich von nur OH-Gruppen aufweisenden Salzen. Mit schwächsten Alkalien geben sie jedoch schon farbige Anhydrobasen, die den Violonen und nicht den Violoniminen in ihrem Verhalten entsprechen, sie dürfen daher auch nicht als Oxyviolonimine, sondern müssen als Aminoviolone geschrieben werden. Nur die Wernersche Formulierungsart gibt hier die Möglichkeit einer reibungslosen Erklärung an die Hand.

Die folgende kleine Tabelle, in welcher nur einsäurige Perchlorate verglichen sind, läßt die hypsochrome Wirkung

$NH.CO.CH_3$	orangegelb	⊥ bedeutet ein 2,4,6-Triphenylpyrylium. Die Substituenten stehen in p-Stellung der Phenylkerne.
$NH.CO.CH_3$ OCH_3	orangerot	
NH_2	violett mit Stahlglanz	
NH_2 NH_3	violettschwarz	

der Acetylierung, sowie die bathochrome einer zweiten Aminogruppe deutlich hervortreten. Die Einführung von Methoxy- oder Oxygruppen hat meistens einen bathochromen Effekt,

[1]) Ber. 37, 2848 (1904).

obwohl dieses Prinzip hier und da durchbrochen erscheint. Allerdings ist es bei der mehr oder weniger ausgeprägten Neigung zur Bildung saurer Salze nicht immer leicht, geeignete Vergleichsobjekte zu finden, weshalb wir auf eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher untersuchter Salze verzichten.

Von besonderem Interesse war die Zusammensetzung der Salze. Die einsäurigen Salze konnten in zwei Formen erwartet werden, je nachdem ob bei der Salzbildung das Pseudobasenhydroxyl mit dem Wasserstoffatom der Säure als Wasser austritt — Farbsalze —, oder unter normaler Ammoniumsalzbildung im Molekül erhalten bleibt. Nur Salze der erstgenannten Art wurden aufgefunden.

Daß die einsäurigen Salze befähigt sind, ein zweites Molekül Säure aufzunehmen, das dann im zweisäurigen Salz hypsochrom wirkt, wurde schon wiederholt erwähnt. Um dieses Verhalten zu erklären, könnte man die Imoniumsalzformel mit fünfwertigem Stickstoff nicht mehr verwenden, sondern müßte zur Oxoniumformel zurückgreifen, während die Wernersche Formel diesem Verhalten gut entspricht. Dabei ist nicht zu übersehen, daß auch das einfache unsubstituierte Triphenylpyrylium zur Bildung eines rotorangen Mono- und gelben Dipikrats befähigt ist.[1])

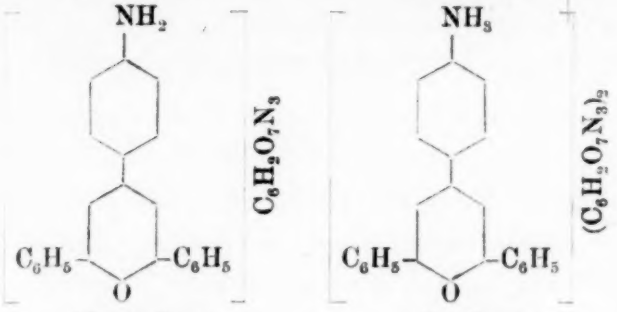
Der Theorie folgend sind die Farben des Violoniminiumdipikrats und des Triphenylpyryliummonopikrats für das Auge nahezu gleich, während das Dipikrat des Triphenylpyryliums rein gelb ist (vgl. umstehende Formel).

Demnach sollte ein Aminoviolonimin für drei Säureäquivalente aufnahmefähig sein. Solche Salze wurden zwar nicht isoliert, sind aber wohl in den Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure enthalten, da diese gelb sind mit lebhafter Fluorescenz und erst beim Zusatz von Wasser in die tiefer farbigen Salze übergehen.

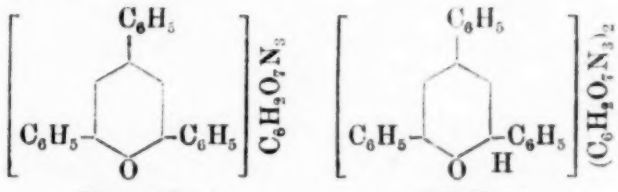
In der ersten Mitteilung wurden die Farbe des Mono- und Dipikrats erläuternde Formeln aufgestellt.[2]) Es lag diesen die Idee zugrunde, daß die hypsochrome Wirkung des zweiten Säuremoleküls dadurch zustande komme, daß dieses durch

[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 62 (1916).
[2]) A. a. O. Formeln XIII und XV.

Violettschwarz Rotorange Gelb



Monopikrat XII. des Dipikrat XIII.
Aminotriphenylpyryliums



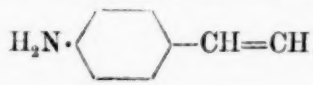
Monopikrat XIV. des Dipikrat XV.
Triphenylpyryliums.

seine Stellung den Hauptchromophor absättige. Nun ist es aber, wie gezeigt wurde, schwierig zu ermitteln[1]), wo der Hauptchromophor in den Pyryliumsalzen steckt. Nehmen wir an, daß es sich um Carboniumsalze handelt, daß also Hauptchromophor ein koordinativ ungesättigtes C-Atom ist, wie in den Triphenylcarboniumsalzen, so wäre die früher gegebene Formel des Dipikrats[2]), entsprechend den von W. Dilthey entwickelten Vorstellungen[3]) in modernem Gewande annähernd so zu schreiben, wie es unter XV geschehen ist; wobei dahingestellt bleiben mag, ob die koordinative Lücke von dem ganzen zweiten Molekül Pikrinsäure ausgefüllt wird, oder, wie in der Formel XV, durch normale Salzbildung nur von dem Wasserstoffatom der Säure.

[1]) Ber. 53, 261 (1920).
[2]) Formel XV in der 1. Mitteilung.
[3]) Dies. Journ. [2] 109, 273 (1925).

Versuche.

a) Pyryliumsalze aus p-Aminobenzalacetophenon,



Zur Darstellung dieses Ketons[1]) gingen wir vom p-Nitrochalkon, welches durch Kondensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Acetophenon in alkalisch-alkoholischer Lösung leicht entsteht, aus und reduzierten dieses in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, wobei wir aus 10 g Nitrokörper 17,5 g Zinndoppelsalz des Aminoketons erhielten. Nach der Entzinnung, welche in alkoholischer Lösung mit starker Natronlauge bewirkt wurde, erhielten wir das Aminoketon vom Schmp. 151° in einer Gesamtausbeute von 60%.

Nach P. Pfeiffer[2]) läßt sich das Aminoketon auch ausgehend vom p-Benzoylaminobenzaldehyd erhalten, den man in alkalischer Lösung mit Acetophenon verbindet. Die direkte Kondensation des p-Aminobenzaldehyds mit Ketonen bietet insofern Schwierigkeiten, als der Aldehyd, wenn man ihn aus seiner heißen salzsauren Lösung in Freiheit setzt, sehr leicht in ein unlösliches Umwandlungsprodukt übergeht. Da dieses mit Säuren wieder in die Salze des normalen Aldehyds verwandelt wird, kann man durch wiederholtes Ansäuern und wieder Alkalischmachen schließlich doch eine alkoholisch-alkalische Lösung des freien Aldehyds erhalten, die sich nunmehr bereits in der Kälte mit Ketonen zu Chalkonen kondensieren läßt.

Zur Pyryliumkondensation verwandten wir die bereits von Rupe und Porai-Koschitz[3]) beschriebene, in gelben Blättchen krystallisierende und bei 179° schmelzende Acetylverbindung und fanden bei dieser Gelegenheit, daß derartige acylierte Aminochalkone noch sehr beständige Salze, z. B. mit Überchlorsäure, Chlorzinkchlorwasserstoff usw., zu liefern vermögen, über welche später berichtet werden soll.

---

[1]) Vgl. Rupe u. Porai-Koschitz, Z. f. Farbenindustrie 5, 317 (1906), welche die Reduktion des Nitrochalkons mit Zinnchlorür in Eisessiglösung vornahmen.

[2]) Ann. Chem. 441, 248 (1925). [3]) A. a. O.

4-(4-Acetylamino)-2,6-diphenylpyryliumchlorid-Zinkchloriddoppelsalz (Formel VII).

1 Mol. p-Acetylaminochalkon wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 1 Mol. Acetophenon mit 3 Mol. wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Ein sich sofort abscheidendes Krystallgemenge besteht aus einem Zinkchloridsalz des acetylierten Aminochalkons. Dieses geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade (etwa 60°) wieder in Lösung, um nach einiger Zeit (etwa 12 stündiges Erhitzen ist nötig) einem neuen krystallinischen Niederschlag Platz zu machen, welcher das gesuchte Pyryliumsalz vorstellt. Wenn sich die Krystallmenge, die höchstens 15 % der Theorie ausmacht, nicht mehr vermehrt, wird aus absolutem Alkohol unter Chlorzinkzusatz umgelöst. Man erhält so strohgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 158°.

0,2156 g gaben 0,0329 g ZnO.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_2NCl_3Zn$:		Gefunden:
Zn	12,15	12,26 %.

4-(4-Acetylamino-phenyl)-2,6-diphenylpyranol[1] (Formel VIII).

Eine Lösung voranstehenden Zinksalzes in Alkohol-Pyridin wird mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Die sich abscheidenden kleinen, schwach gelblichen Nadeln können aus Alkohol umkrystallisiert werden und schmelzen dann bei 188 bis 189° zu dunkelroter Schmelze.[2])

0,1607 g gaben 0,4619 g CO_2 und 0,0856 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_3N$:		Gefunden:
C	78,36	78,41 %
H	5,52	5,96 „ .

Perchlorat. Aus obiger Pseudobase mit Überchlorsäure orangegelbe, flache Nadeln. Schmp. 220–225° u. Z.

0,1198 g gaben 0,0368 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{20}O_6NCl$:		Gefunden:
Cl	7,62	7,6 %.

[1]) Der Platz des Hydroxyls kann in 2- oder 4-Stellung sein bzw. offener Enolform entsprechen.

[2]) Es isomerisiert sich das Acetylpyranol hierbei vielleicht zum essigsauren Salz des Iminokörpers.

Salze des 4-(4-Aminophenyl)-2,6-diphenylpyryliums.

Pikrat (Formel XII).

Die Entacetylierung oben beschriebener Pyryliumsalze geschieht am besten dadurch, daß man sie in konzentrierter Schwefelsäure löst, alsdann mit Wasser bis zur Trübung versetzt und kurz aufkocht und nun mit wäßriger Pikrinsäure fällt. Der Niederschlag ist zunächst oft amorph, wird aber beim Kochen krystallinisch und bildet schöne violettschwarze, kupferglänzende Nadeln, die sich über 250° langsam zersetzen.

0,2524 g gaben 23,4 ccm N bei 25° und 747 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_8N_4$:		Gefunden:
N	10,15	10,44 %.

Saures Pikrat (Formel XIII). Bei der Darstellung obigen neutralen Pikrats erhielt man aus dessen Mutterlauge noch einen ziegelroten krystallinischen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisieren in das dunkle neutrale übergeht. Der Analyse nach liegt hier ein saures Pikrat vor.

0,0856 g gaben 9,5 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{23}O_{15}N_7$:		Gefunden:
N	12,55	12,9 %.

Perchlorat (Formel VII). Dieses kann analog dem Pikrat dargestellt werden. Es läßt sich jedoch auch direkt erhalten, indem man z. B. eine Lösung von 6 g wasserfreiem Chlorzink in 50 ccm Acetanhydrid vorsichtig mit 2 ccm 70 prozent. Überchlorsäure versetzt, dann 3 g Acetophenon und 6 g des oben beschriebenen Zinnsalzes des p-Aminochalkons hinzufügt. Die klare Lösung scheidet nach einiger Zeit einen Krystallbrei ab, den man in konzentrierter Salzsäure unter Alkoholzusatz auflöst und eine halbe Stunde rückfließend kocht. Hierauf dampft man ein und versetzt nach Zugabe von wenig Überchlorsäure mit etwa dem dreifachen Volumen warmen Wassers. Das Perchlorat erscheint in stahlblauen Nadeln, die sich gegen 295° verfärben und langsam zersetzen. Die Farbe ist nur wenig heller als die des Pikrats.

0,1010 g gaben 0,2407 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.
0,1861 g „ 0,0645 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5NCl$:		Gefunden:
C	65,16	65,0 %
H	4,3	4,7 „
Cl	8,36	8,57 „.

b) Pyryliumsalze aus p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon, $H_2N\cdot C_6H_4-CH=CH.CO\cdot C_6H_4OCH_3$.

Die Acetylverbindung des Amino-methoxychalkons erhält man auf die gleiche Weise, nur in noch etwas besserer Ausbeute wie das Acetylaminochalkon, siehe oben. Sie ist aus Alkohol umkrystallisierbar und bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 186—187°. Seine Lösung zeigt schwachgrüne Fluorescenz.

0,4462 g gaben 1,1987 g CO_2 und 0,2406 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_3$:		Gefunden:
C	73,19	73,27 %
H	5,8	6,0 „ .

Zur Darstellung des freien p-Aminobenzal-p-methoxyacetophenons, welches durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung bereits von P. Pfeiffer[1]) erhalten wurde, kochten wir obige Acetylverbindung eine halbe Stunde mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure und versetzten dann mit viel Wasser. Nach Umlösen aus Chloroform–Petroläther schmolzen die gelben Blättchen bei 171°.

0,1147 g gaben 0,3197 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
C	75,92	76,03 %
H	6,0	6,3 „ .

4-(4-Acetylaminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyryliumperchlorat (Formel X).

Eine Lösung von 5 g Acetylamino-methoxychalkon und 2,6 g 4-Methoxyacetophenon in 40 ccm Acetanhydrid versetzt man mit 7 g wasserfreiem Chlorzink und erwärmt 6 Stunden auf etwa 60°. Den körnigen Niederschlag, welcher ein Zinkchloriddoppelsalz vorstellt, löst man in heißem Alkohol und fällt mit Überchlorsäure das rotorange Krystallpulver des Perchlorats aus. Dieses zersetzt sich oberhalb 250°, schmilzt aber rasch erhitzt gegen 294°.

0,1546 g gaben 0,0413 g AgCl.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_8NCl$:		Gefunden:
Cl	6,7	6,6 %.

[1]) Ann. Chem. 441, 252 (1925).

Ist man im Besitze des Zinndoppelsalzes obigen Aminomethoxychalkons, so kann man dieses auch direkt entsprechend verwenden.

Pikrat. Dieses Salz wird dem voranstehenden Perchlorat entsprechend mit Pikrinsäure dargestellt. Es fällt zuerst amorph aus, wird in der Hitze bald krystallinisch, kann aus Eisessig umgelöst werden und stellt ziegelrote, bei 267° u. Z. schmelzende Krystalle dar.

0,2097 g gaben 16,3 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{28}O_{11}N_4$:		Gefunden:
N	8,6	8,9 %.

4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-methoxyphenyl)-pyryliumbromid (X).

Man kocht die entsprechende acetylierte Verbindung zehn Minuten mit 40prozent. Bromwasserstoffsäure. Es fällt zunächst ein helleres saures Salz aus, welches durch Umlösen aus etwas Bromwasserstoff enthaltenden Alkohol in das einsäurige Bromid übergeht. Violette Nadeln mit grünem Glanz, die bei 196° schmelzen.

0,1592 g gaben 0,064 g AgBr.

Berechnet für $C_{25}H_{22}O_3NBr$:		Gefunden:
Br	17,25	17,1 %.

Saures Hydrochlorid. Kocht man die entsprechende acetylierte Verbindung 15 Minuten mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht zunächst eine dunkelrote, klare Lösung, aus welcher sich das saure Chlorid in dunkelbraunroten Krystallen plötzlich abscheidet. Es schmilzt nach dem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure bei 205° u. Z.

0,1767 g gaben 0,1078 g AgCl.

Berechnet für $C_{25}H_{23}O_3NCl_2$:		Gefunden:
Cl	15,55	15,1 %.

Während das einsäurige Bromid sich leicht fassen ließ, gelang es nicht, das Monochlorid rein darzustellen. Man erkennt jedoch leicht, daß es sich bildet, wenn man die braunroten Krystalle des sauren Chlorids mit Wasser betupft, sie werden dann sofort tief rot. Ein Salz mit drei Säureäquivalenten darzustellen, gelang uns nicht.

4-(4-Aminophenyl)-2,6-di-(4-oxyphenyl)-pyryliumsalze (Formel Xa).

Saures Chlorid. Die entsprechende Dimethoxyverbindung wird durch 8stündiges Erhitzen auf 160° im Rohr mit konzentrierter Salzsäure entmethyliert. Das Salz wird dann in viel heißem Wasser gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff ein Brei von violettroten, metallisch glänzenden Nadeln gefällt, welche sich gegen 240° lebhaft zersetzen.

0,1719 g gaben 0,1133 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}NO_3Cl_2$:	Gefunden:
Cl 16,57	16,3 %.

Perchlorat. Dieses wird aus der heißen wäßrigen Lösung voranstehenden Chlorids mit Überchlorsäure in rotgelben Nadeln gefällt.

0,162 g gaben 0,0501 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{18}NClO_7$:	Gefunden:
Cl 7,77	7,65 %.

4-(4-Acetylamino)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyryliumperchlorat (entsprechend Formel IX).

Zur Darstellung dieses Salzes kann man entweder p-Acetylaminochalkon und p-Methoxyacetophenon oder p-Acetylamino-p-methoxychalkon und Acetophenon mit Chlorzink in Acetanhydrid kondensieren. Das Salz bildet rotorange Krystalle, die bei 143° schmelzen.

0,1482 g gaben 0,042 g AgCl.

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_7NCl$:	Gefunden:
Cl 7,15	7,01 %.

4-(4-Aminophenyl)-2-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-pyryliumchloridhydrochlorid (Formel IX).

Die Entacetylierung vorstehend beschriebenen Perchlorats erfolgt durch ganz kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure (2 Minuten). Eine Entmethylierung der Hydroxylgruppe findet hierbei nicht statt. Man erhält violettrote, feinkörnige Krystalle mit grünem Metallglanz, die beim Erhitzen unter HCl-Abgabe dunkler werden.

0,1835 g gaben 0,1226 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	16,64	16,52 %.

4-(4-Aminophenyl)-2-(4-oxyphenyl)-6-phenylpyryliumchloridhydrochlorid (Formel IXa).

Durch Entmethylieren voranstehenden Aminomethoxypyryliumsalzes mit konzentrierter Salzsäure bei 160—170° im Rohr erhält man ein violettrotes, aus hochkonzentrierter Salzsäure umkrystallisierbares Krystallpulver, welches sich gegen 240° lebhaft zersetzt.

0,1318 g gaben 0,0911 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_2NCl_2$:		Gefunden:
Cl	17,21	17,1 %.

In diesem Falle gelang es, durch Umlösen des sauren Chlorids aus einfach n-Salzsäure violette, grün glänzende Nadeln zu erhalten, die sich gegen 230° lebhaft zersetzen und das neutrale, einsäurige Chlorid vorstellen.

0,1124 g gaben 0,0436 g AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_2NCl$:		Gefunden:
Cl	9,44	9,6 %.

2,4-Di-(4-Aminophenyl)-6-phenylpyryliumpikrat (Formel XI).

Zur Kondensation nach üblicher Methode bringt man z. B. das Zinnsalz von p-Aminochalkon mit p-Aminoacetophenon, kocht das Rohprodukt 10 Minuten in konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt mit wäßriger Pikrinsäurelösung. Das Pikrat bildet violettschwarze Nadeln, deren tiefrote alkoholisch-wäßrige Lösung ein großes Färbevermögen besitzt.

0,1292 g gaben 14 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{21}O_8N_5$:		Gefunden:
N	12,35	12,7 %.